

AEROSZOLOK ABSZORPCIÓS ÅNGSTRÖM- EXPONENSÉNEK ÉS MÉRETELOSZLÁSÁNAK MÉRÉSE – A FORRÁSAZONOSÍTÁS LEHETŐSÉGÉNEK VIZSGÁLATA

PhD értekezés

FILEP ÁGNES

Környezettudományi Doktori Iskola

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

Témavezetők:

Dr. Bozóki Zoltán – tudományos főmunkatárs

Dr. Ajtai Tibor – tudományos ügyintéző



Szeged

2012

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke.....	4
1. Bevezetés.....	5
2. Tudományos előzmények – a légköri aeroszol	6
2.1. Definíciók, alapfogalmak	6
2.2. Törvényi szabályozás forrásazonosítási aspektusai	7
2.3. Klimatikus hatások.....	9
2.3.1. Direkt hatás	9
2.3.2. Indirekt hatás	11
2.4. Egészségügyi hatások.....	12
2.5. Optikai abszorpció és annak hullámhosszfüggése	16
2.5.1. Kisméretű részecskék szórása és abszorpciója.....	16
2.5.2. Optikai abszorpció hullámhosszfüggése	20
2.6. Részecske méreteloszlás	22
2.6.1. A méreteloszlás tulajdonságai	24
2.6.2. Légköri aeroszol jellemző méret módusai	26
2.7. Légköri aeroszol forrásazonosítására alkalmazott eljárások	28
2.8. Mérési módszerek	29
2.8.1. Filteres mintavételű abszorpciós fotométerek.....	29
2.8.2. A leggyakrabban alkalmazott analitikai kémiai módszerek:.....	30
2.9. Alkalmazott műszerek.....	31
2.9.1. Négy-hullámhosszú Fotoakusztikus Aeroszolvérő (4λ-PAS).....	31
2.9.2. Pásztázó mozgékonyág szerinti részecske szeparátor (SMPS)	34
2.9.3. Optikai részecskeszámláló (OPC)	35
3. Célkitűzések	37
4. Kísérleti eredmények és értékelésük	39
4.1. Különböző méretű, lézeres ablációval előállított pepszin részecskék optikai abszorpciójának vizsgálata	39
4.1.1. Kísérleti elrendezés	40
4.1.2. Kísérleti eredmények.....	41
4.1.3. A részecskefelhő árnyékoló hatásának számítása az ablációs hullámhosszra vonatkozóan	47
4.2. Városi aeroszol főbb antropogén forrásokból származó összetevőinek vizsgálata téli, terepi körülmények között.....	52
4.2.1. Mérési helyszín és műszerek.....	52
4.2.2. Mérési eredmények	53
4.2.3. Mért értékek közötti összefüggések feltárása.....	57
4.2.4. Eredmények tézispontszerű megfogalmazása	67
4.3. Vörösiszap-aeroszol optikai abszorpciós spektrumának és részecske méreteloszlásának vizsgálata laboratóriumi és terepi körülmények között.....	68
4.3.1. Terepi mérés.....	69
4.3.2. Laboratóriumi vizsgálatok.....	70
4.3.3. Mérési eredmények	73
4.3.4. Mért értékek közötti összefüggések feltárása.....	81
4.3.5. Eredmények tézispontszerű megfogalmazása	86
5. Összefoglalás.....	87
6. Summary	90

7. Köszönetnyilvánítás	93
8. Hivatkozások	94
9. Melléklet.....	104

Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Angol név	Magyar név
4λ-PAS	Four-wavelength Photoacoustic Spectrometer	Négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő
AAE	Absorption Ångström Exponent	Abszorpciós Ångström-exponens
BC	Black Carbon	Fekete korom
BrC	Brown Carbon	Barna korom
CMD	Count Median Diameter	Számszerinti medián átmérő
CPC	Condensation Particle Counter	Kondenzációs részecskeszámláló
DMA	Differential Mobility Analyser	Differenciális mozgékonyaság analizátor
GC	Gas Chromatography	Gázkromatográfia
GHG	Greenhouse Gas	Üvegházhatású gáz
GSD	Geometric Standard Deviation	Geometriai standard deviáció
IR	Infrared (wavelength range)	Infravörös (hullámhossztartomány)
MS	Mass Spectrometry	Tömegspektrometria
MD	Mineral Dust	Ásványpor
OPC	Optical Particle Counter	Optikai részecskeszámláló
PIXE	Particle Induced X-ray Emission	Részecske indukált röntgen-emisszió
PM	Particulate Matter	Szálló por
SEM	Scanning Electron Microscope	Pásztázó elektronmikroszkóp
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer	Pásztázó mozgékonyaság szerinti szeparátor
UV	Ultraviolet (wavelength range)	Ibolyán túli (hullámhossztartomány)
VIS	Visible (wavelength range)	Látható (hullámhossztartomány)
VOC	Volatile Organic Compound	Illékony szerves vegyület
XRF	X-Ray Fluorescence	Röntgen fluoreszcencia

1. Bevezetés

A légköri aeroszol elsősorban, a klímára és az egészségre gyakorolt hatásai miatt, az elmúlt évtizedekben a környezetkutatás egyik legfontosabb tématerületévé vált. Az aeroszol részecskék elnyelhetik és szórhatják a Napból és a földfelszínről érkező sugárzást; kondenzációs magvakként szerepet játszanak a felhő- és csapadékképződésben; valamint befolyásolják a légköri gázok mennyiségét és eloszlását a velük lejátszódó heterogén kémiai reakciók révén. Ezeken túlmenően a légköri aeroszol részecskéi részt vesznek a biológiai anyagok (pollenek, spórák, vírusok, baktériumok...) terjedésében; belélegezve allergiás reakciót válthatnak ki, és a keringési rendszerbe bejutva légzőszervi-, szív- és érrendszeri bántalmakat okozhatnak. Az Európai Unió 2005-ben kiadott *Tematikus Stratégiája* a levegőszennyezésről kihangsúlyozza az emberi egészségre gyakorolt – különösen a finom por okozta – káros hatásokat. A 1330/2011. (X. 12.) Kormányhatározat („a kisméretű szálló por (PM10) csökkentés ágazatközi intézkedési programjáról”) *Intézkedési Programjának* hat alprogramja közül az egyik a légköri aeroszol forrásának azonosítását célozza. A légköri aeroszol forrásai, összetétele, tulajdonságai, átalakulási folyamatai, valamint klimatikus és egészségügyi hatásai között fennálló kölcsönhatási és visszacsatolási rendszer igen bonyolult. Ahhoz, hogy ebbe a rendszerbe hatásosan beavatkozhatnánk, részletekbe menően ismernünk kell annak tulajdonságait. Anélkül, hogy ismernénk a szennyezés összetételét és forrásait; megértenénk a komponensei közötti kölcsönhatásokat, sem mérőműszerek fejlesztése, sem hatásos törvényi szabályozás nem lehetséges. Egyértelmű tehát, hogy a levegőminőség védelmének egyik legfontosabb feladata a légköri aeroszol forrásainak minél pontosabb és jobb időfelbontású azonosítása.

A napjainkban használatos forrásazonosító módszerek alapulhatnak: (a) mérési adatokon és azok feldolgozásán, (b) diszperziós modelleken, vagy (c) receptor modelleken. Munkám során egy optikai elvű, valósídejű forrásazonosítási eljárás alapjait próbáltam meg kidolgozni az általam fotoakusztikusan mért optikai abszorpciós együttható (valamint hullámhosszfüggés) és részecske méreteloszlás értékek vizsgálatával.

A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportja 2003 óta folytat aeroszolvizsgáló kísérleteket. Ezen munkába csatlakoztam be 2006-ban diplomamunkásként. 2008-tól doktoranduszként az *European Supersites for Atmospheric Aerosol Research* (EUSAAR) EU projekt keretein belül folytattam kutatásomat.

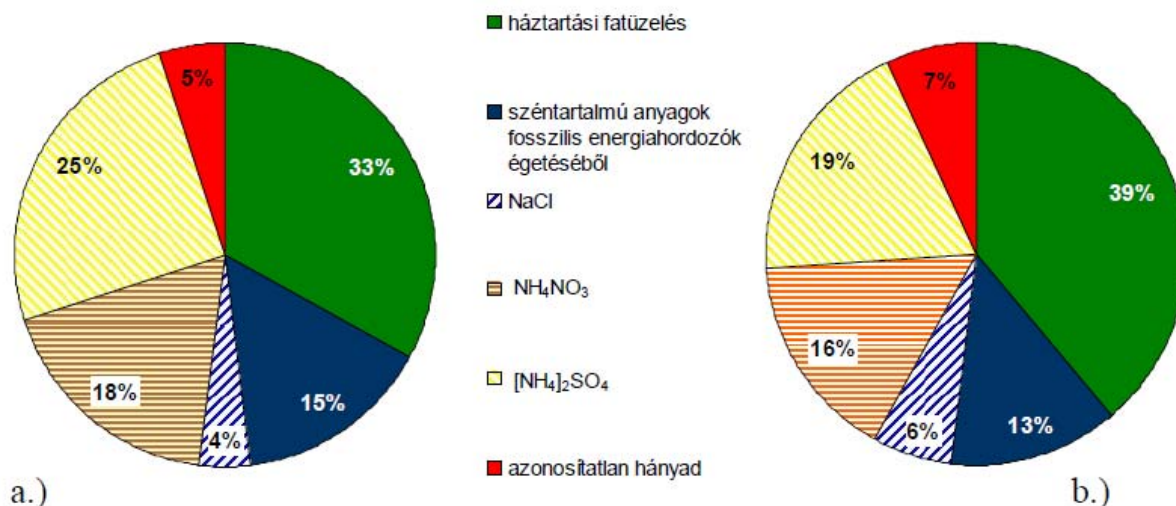
2. Tudományos előzmények – a légköri aeroszol

2.1. Definíciók, alapfogalmak

Az aeroszol általánosságban szilárd és/vagy folyadék részecskének gázban finoman elosztatott együttes rendszere. A diszpergált részecskék méretének alsó határa $\sim 1 \text{ nm}$ (10^{-9} m), a molekulaklaszterek mérete, a felső határ $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ (10^{-4} m), az e mérettartomány fölötti gyors kiülepedés miatt. A légköri aeroszol (*Particulate Mater* – PM) összetevői számos természetes és mesterséges forrásból származhatnak. Az elsődleges aeroszol részecskék szilárd vagy folyékony halmazállapotban emittálódnak a légkörbe olyan forrásokból, mint például a biomassza-égetés, fosszilis energiahordozók tökéletlen égése, vulkánkitörés, a felszínt borító (elsősorban talajeredetű) részecskék szél általi felporzása, tengeri só és biológiai anyagok. A másodlagos részecskék a légkörben képződnek gázokból nukleáció és kondenzáció során. A légkörben a részecskék egymással és a légkört alkotó gázokkal számtalan különböző típusú kölcsönhatásba léphetnek, melyek révén változhat a méretük, szerkezetük, összetételük (például öregedési folyamatok, koaguláció, gázfelvétel...). A részecske légköri tartózkodási ideje tulajdonságaitól és a meteorológiai körülményektől függően néhány óra és egy hét között lehet. Az egyik folyamat, aminek során egy részecske kikerülhet a légkörből az ún. nedves ülepedés, melynek folyamán az aeroszol részecske kimosódik a csapadékkal. Amikor a részecske vízcsepp jelenléte nélkül kerül ki a légkörből, akkor száraz ülepedésről beszélhetünk. Ez a folyamat sokkal kevésbé jelentős globális skálán nézve, de fontos szerepe van a lokális levegőtisztaság kialakulásában, és az épített környezet károsításában (Seinfeld & Pandis, 2006).

A légköri aeroszol koncentrációja, összetétele és méreteloszlása időben és térben tág határok között változik. Általánosságban a $10 \text{ }\mu\text{m}$ alatti részecskék (PM₁₀) legfontosabb alkotói az ammónium, szulfátok, nitrátok, tengeri só, ásványi eredetű porok, szerves komponensek és az elemi vagy más néven fekete korom. Az egyes alkotók aránya a teljes tömeghez képest a helyszíntől és a meteorológiai körülményektől függően változik. Az 1. ábra ugyanazon a helyszínen (Budapest, Gilice tér, OMSZ Observatórium), különböző légszennyezettségi epizódok során gyűjtött minták kémiai összetételében mutatkozó

különbséget mutatja (Tóth, 2010). Az 1. ábra *a* részén kisebb, a *b* részén nagyobb volt a PM10 tömegkoncentrációja a mérés helyszínén.



1. ábra: Az egyes források becsült átlagos hozzájárulása a PM10 tömegkoncentrációjához különböző légszennyezettségi epizódok során (Tóth, 2010); (a) kisebb, (b) nagyobb a PM10 tömegkoncentráció a mérés helyszínén

Fontos megjegyezni, hogy a levegőminőség-védelmi szabályozás szempontjából a „finom aeroszol” elnevezés egyelőre egész Európában a 2,5 µm alatti részecskék frakciójára (PM_{2,5}) értendő, de a légkörkutatók általában az 1 µm alatti átmérővel rendelkező részecskékre használjuk (PM₁), és „ultrafinom aeroszolnak” nevezzük a 100 nm alatti részecskéket.

2.2. Törvényi szabályozás forrásazonosítási aspektusai

A légszennyezés csökkentésének hazánk számára is legalapvetőbb követelményét az 1979. november 13-án Magyarország által is aláírt a nagy távolságra jutó, országhatárokon áttérjedő légszennyezés mérséklésére irányuló *Genfi Egyezmény* tartalmazza. Az Egyezmény volt az első sokoldalú, a légköri környezet védelmére irányuló nemzetközi megállapodás.

A légszennyezés csökkentésére 14 EU irányelv vonatkozik. Ezek közül a legfontosabbak a 2008. május 20-án elfogadott, a környezeti levegő minőségéről és a *Tisztább Levegőt Európának* elnevezésű programról szóló 2008/50/EK Európai Parlamenti és a Tanácsi irányelve.

Az EU Levegőminőségi Irányelve a kisméretű részecske (PM10 és PM2,5) szennyezését a legnagyobb egészségügyi kockázattal járó légszennyező anyagként kezeli, korábbinál szigorúbb előírásokat, mérési és adatszolgáltatási követelményeket vezetett be. Az Irányelvben új követelményként jelent meg 2010-től a PM2,5-re vonatkozó célérték, valamint a 2015-től kötelező éves határérték, továbbá a 20%-os – 2010-hez viszonyítva 2020. évre elérendő – expozíció-csökkentési cél. A Bizottság által adott új határidőig a határérték betartása alól a tagállam mentesülhet országhatáron áttérjedő szennyezés, vagy kedvezőtlen időjárás miatt. Az új előírásoknak Magyarország nem tudott megfelelni (NO2-ra előírt határérték nem került bevezetésre, PM10 határértékét pedig többször is túlléptük), ezért az EU kötelezettségszegési eljárást indított a 2010. július 23-i dátummal érkezett felszólító levéllel. A levél kihangsúlyozta az emberi egészségre gyakorolt – különösen a finom por okozta – káros hatásokat, és felhívta a figyelmet a jelenlegi levegőminőségi jogszabályok korszerűsítésére, új levegőminőségi előírások (PM2,5) bevezetésére, a nemzeti összkibocsátási határértékekről szóló direktíva felülvizsgálatára, valamint a kibocsátás szabályozás szigorítására, kiterjesztésére. Rámutatott, hogy a szabályozási szint nem elegendő az emberi egészség és az ökológiai rendszerek épségének hosszú távú megóvására (Becker, 2011).

2011. október 13-án lépett hatályba a *1330/2011. (X.12.) Kormányhatározat* – a kisméretű szálló por (PM10) csökkentés ágazatközi intézkedési programja. A Kormányhatározat mellékletében közzétett Intézkedési Program fő célja: Magyarország egész területén el kell érni a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről szóló 4/2011. (I. 14.) VM rendeletben a PM10-re előírt légszennyezettségi határértékek betartását (éves: $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, napi: $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ egy évben maximum 35-ször léphető túl), valamint teljesíteni kell a PM2,5 vonatkozó speciális kötelezettségeket (2015-re határérték $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, expozíciókoncentráció $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Az *Intézkedési Program* az alábbi hat területen fogalmaz meg megoldandó emissziócsökkentési feladatokat:

1. Közlekedés
2. Ipar
3. Mezőgazdaság
4. Lakosság
5. Szolgáltatási szektor
6. Horizontális intézkedések.

Az ún. horizontális intézkedések a légköri aeroszol forrásának azonosítását célozzák. Két fő alprogramja az (a) országhatáron átnyúló levegőszennyezés modellezése és a (b) szmogrendelet szabályozásának áttekintése. Mindkét feladat megoldásának alapfeltétele valósidejű forrásazonosító eljárás kidolgozása (4/2011. (I. 14.) VM rendelet).

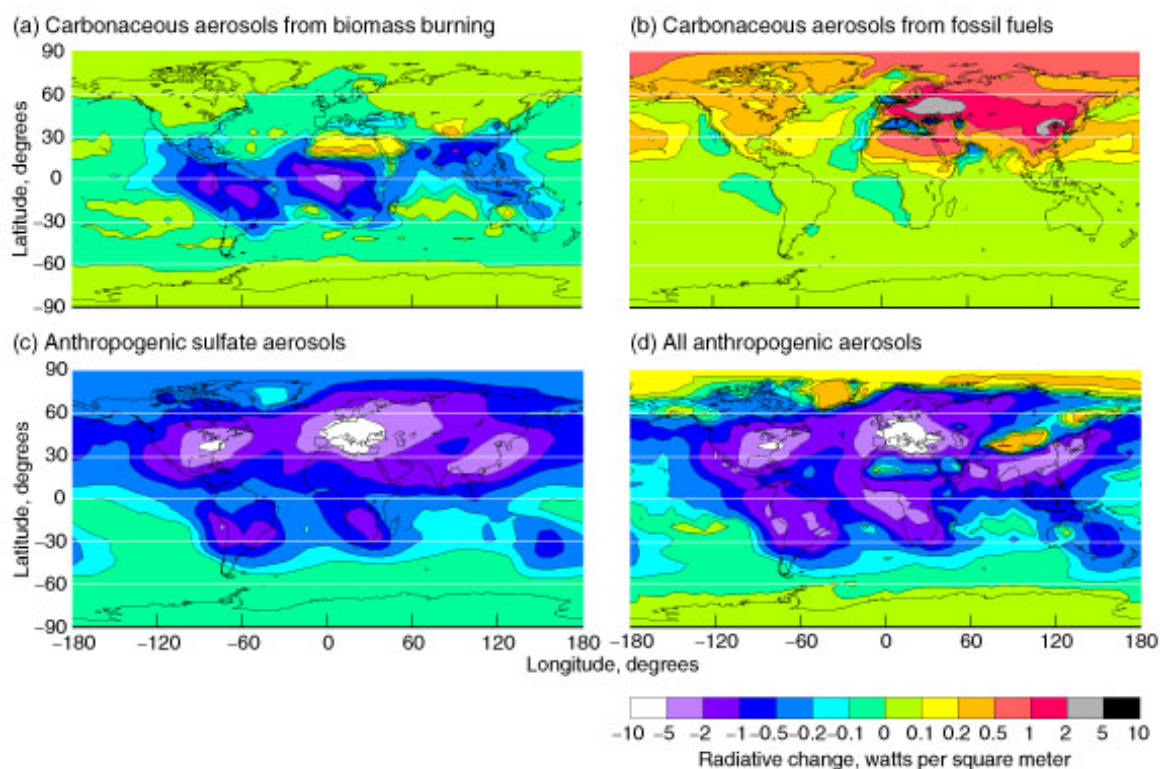
2.3. *Klimatikus hatások*

A légköri aeroszolnak a klímára gyakorolt hatását lépésről lépésre ismerte meg az emberiség. Benjamin Franklin már a Laki tűzhányó (GPS: 64.093808,-18.232269) 1783-as kitörésekor a légkörbe került vulkáni hamut tette felelőssé a tapasztalt hőmérséklet-csökkenésért. Az 1800-as évek második felében gyors fejlődést mutatott a légköri aeroszol megismerése. Tyndall a klimatikus szempontból alapvető jelenséget, a fényszórást vizsgálta, és 1959-ben a részecskéken való fényszórással magyarázta az ég kékszínét. 1871-re J. W. Strutt (Lord Rayleigh) kidolgozta elméletét a részecskék fényszórásáról. 1880-ban Aitken a részecskék felhőképződésben játszott szerepét, 1898-ban a légkörben történő új részecskeképződés egyik típusát mutatta be. Az 1900-as évek elején világszerte bekövetkezett szmogepizódok (leghíresebbek Los Angeles – 1940, London – 1952) egyértelművé tették az aeroszol légszennyező mivoltát. 1958-ban C. E. Junge úgy fogalmazott, hogy „Nyugat-Európában többé nem léteznek nem szennyezett területek”. A légköri aeroszol klimatikus hatásainak vizsgálata az 1960-70-es években gyorsult fel. Bryson 1968-70-ben azt vetette fel, hogy az aeroszol klímára gyakorolt hűtő hatása akár teljes mértékben ellensúlyozhatja az üvegházhatású gázok fűtő hatását. Bár a 70-es évek végén Hansen és munkatársai már beépítették klímamodelljükbe a légköri aeroszol-effektust, annak sem mértéke, sem előjele nem vált egyértelművé napjainkra sem. A bizonytalanság legfőbb okai, hogy az aeroszol hatása a klímára több szempontból is összetett; van direkt- és indirekt-, hűtő- és fűtő része is; valamint területi eloszlásának egyenetlensége. A részecskék direkt hatásukat a fénysugárzás szórásán és elnyelésén, indirekt hatásukat elsősorban a felhőképződésen és az albedó megváltoztatásán keresztül fejtik ki (Carslaw, 2008).

2.3.1. Direkt hatás

Ahhoz, hogy a Föld sugárzási mérlege egyensúlyban legyen, az szükséges, hogy a bejövő napsugárzással – döntő része a látható (*Visible* – VIS) hullámhossztartományban –

azonos energiájú, infravörös (*Infrared* – IR) és látható sugárzás el is hagyja a légkör határát. Akár a bejövő, akár a kimenő oldalon fellépő eltérés egy hidegebb/melegebb egyensúlyi állapotba kényszeríti a Föld klímáját. Az üvegházhatású gázok (*Greenhouse Gas* – GHG) visszatartják a kimenő sugárzás egy részét, ezzel egy melegebb egyensúlyi átlag hőmérsékletet ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ helyett $15\text{ }^{\circ}\text{C}$) kialakítva a Föld felszínén. A GHG-val ellentétben – amelyek csak a kimenő, infravörös sugárzással hatnak kölcsön – az aeroszol részecskék az energiamérleg mindkét oldalát képesek megváltoztatni. Ahogy az a 2. ábrán látható, az antropogén eredetű aeroszol térbeli eloszlása igen heterogén. A 2. ábra *a* részén látható, hogy az Egyenlítő környékén lényegesen kisebb a biomassza égetéséből származó korom fűtő hatása, mint a Föld többi területén, ami a magasabb átlaghőmérséklettel magyarázható. A fosszilis energiahordozók felhasználása (2/b) és a szulfát kibocsátás (2/c) lényegesen intenzívebb az iparosodott északi féltekén. Az északi félteke felett olyan mennyiségű szulfát-aeroszol van a légkörben (antropogén SO_2 oxidációjának terméke), amely nagyságrendileg kiegyenlíti a GHG fűtő hatását. A 2. ábra *d* részén az antropogén eredetű aeroszol teljes sugárzási kényszere látható.



2. ábra: Antropogén forrású aeroszolok okozta sugárzási kényszer térbeli eloszlása a felső troposzférában (<https://www.llnl.gov/str/April03/gifs/Chuang3.jpg>)

Bár a trópusokon a fűtésből származó szennyezés elhanyagolható, az erdő- és szavannaégetésből származó szerves komponensek és korom a légköri aeroszol igen jelentős része. Ezeknek a speciális részecskéknek a szulfáttal ellentétben nem elhanyagolható az elnyelése már a látható tartományban sem, az ibolyántúli (*Ultraviolet* – UV) hullámhossztartományban pedig kiemelkedően magas. A napjainkra egyre nagyobb hangsúlyt kapó szerves komponensek optikai tulajdonságai még nem megfelelően ismertek, ezért hatásuk is csak feltételezhető. Ásványpor mindig van jelen a levegőben valamilyen mértékben (talajalkotók szél általi felporzása), amit az emberi tevékenység nagyban megnövelhet például nem megfelelő tájhasználat következményeként. A legtöbb talajalkotó ásvány pora – részecskeméretük miatt is – a látható hullámhossztartományban szórja a fényt – ezáltal hűti a légkört, az infravörös hullámhossztartományban azonban elnyeli a fényt – ezáltal fűti a légkört (Pöschl, 2005).

Az egész Földet tekintve a GHG sugárzási kényszere $\sim + 2,5 \text{ Wm}^{-2}$, szulfát- és füstreszecskék hatása pedig $\sim -0,5 - -2,0 \text{ Wm}^{-2}$. A globális átlagokat nézve akár azt is mondhatnánk, hogy a két hatás nagyságrendileg kiegyenlíti egymást. Ez a feltételezés legalább két okból helytelen.

1. A két hatás idő- és térbeli eloszlása nagyon különböző. A GHG-hatás mindig jelen van, éjjel és nappal, tiszta és felhős időben, maximumát a Föld legforróbb területein éri el, ahol a kimenő IR sugárzás is maximális. Ezzel ellentétben az antropogén eredetű részecskék hatása az emberi tevékenységhez kötött, tehát elsősorban napközben jelentős, a felhőmentes területeken, és viszonylag rövid tartózkodási idejük miatt az emissziós források közelében.
2. A rövidéletű részecskék koncentrációja a légkörben arányos az aktuális kibocsátással. A GHG nagy részének élettartama nagyon hosszú (CO_2 esetén 20 – 50 év) a részecskékéhez képest, így felgyülemlik az évtizedek alatt.

2.3.2. Indirekt hatás

Az aeroszolnak a klímára gyakorolt indirekt hatásai mind a felhőképződéshez, vagy az albedóhoz köthetők (Lohman & Feichter, 2005).

1. Twoney-hatás: Egy emissziós forrás közelében a többlet részecskeszám felhőképződés szempontjából többlet kondenzációs-mag, és ezáltal többlet felhőcseppecske számként jelentkezik. Az ilyen körülmények között létrejövő felhők kisebb felhőcseppecskéket tartalmaznak, ami nagyobb mértékű többszörös

szóródáshoz vezet a felhő belsejében, és növeli a felhő albedóját (azaz a felület fényvisszaverő-képességét).

Negatív klímahatás.

2. Felhő élettartamhatás: Minél több, és kisebb felhőcseppecskét tartalmaz egy felhő, annál kevesebb csapadékot hoz, és annál nagyobb az élettartama (és így a reflektivitása).

Negatív klímahatás.

3. Jégfelhőkre gyakorolt hatás: Mivel a csapadék döntő része ezekből a felhőkből származik, a rájuk gyakorolt hatás jobban befolyásolja a hidrológiai ciklust, mint az előző két hatás (amelyek csak vízfelhőkre érvényesek). Aeroszol jelenléte befolyásolja a jégfelhők képződését és szerkezetét (hasonlóan, mint a vízfelhőkét), késleltetheti a dérképződést és a fagyást is. Ezek a folyamatok azonban még kevésbé ismertek, mint a vízfelhőkre gyakorolt indirekt hatások.

Klímahatásuknak sem előjele, sem mértéke nem ismert.

4. Szemi-direkt hatás: A légköri aeroszol fényelnyelése fűti a légkört, ami a felhőcseppecskék elpárolgásához vezethet.

Pozitív és negatív is lehet a klímahatás, attól függően, hogy a fényelnyelő aeroszol a felhőréteg alatt vagy felett helyezkedik-e el.

5. Felületi hatás: Aeroszol részecskék a felhő vagy talajfelszínre ülepedve megváltoztatja annak albedóját.

A klímahatás előjele a részecske albedójától függ.

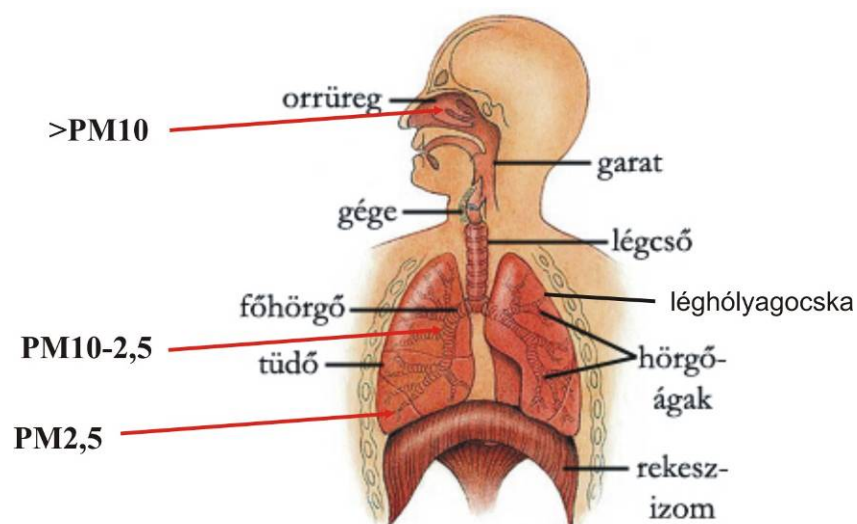
Maguk az indirekt hatások sem igazán feltártak még, ráadásul a köztük levő igen bonyolult visszacsatolási rendszer jelenleg még szinte lehetetlenné teszi beépítésüket a globális klíma modellekbe.

2.4. Egészségügyi hatások

Az első levegőminőség-védelmi intézkedés Arisztotelész *Athenaion Politeia* című művében jelenik meg. A leírás szerint már az ókorban is problémát okozott a kerámia- és fémiparhoz köthető füst, ezért azok forrását a városokon kívül próbálták elhelyezni. Az ókor fővárosában, Rómában, stabilis időjárási helyzetekben komoly légszennyeződési problémák alakultak ki, melyeket *gravis caelum*-nak (nehéz levegő) vagy *infamis aer*-nek (rossz levegő) hívtak. A középkori Londonban a füst problémája olyan súlyossá vált, hogy 1273-ban az

angol parlament törvényben mondta ki, hogy ülései idején nem szabad tőzeggel tüzelni. A légszennyezés a kő- és faszén használatának elterjedésével valamint az ipari forradalom alatt egyre fokozódott (Molnár Ágnes, 2006).

Az egyik első jól dokumentált, egyértelműen légköri aeroszol koncentráció-növekedéshez köthető, több ember halálával járó epizód 1930 decemberében történt Meuse Valleyben, Belgiumban. Az öt napig tartó köd 63 lakos halálát okozta (elsősorban az epizód negyedik – ötödik napján). A feljegyzések szerint leginkább idős, tüdő- és szívbeteg emberek voltak az áldozatok között (Donaldson et al., 2001). A jól ismert 1952-es londoni szmog legalább 4000 ember halálához vezetett a 45 éve feletti korosztályból (Anderson, 1999). Az elmúlt évtizedekben az is világossá vált, hogy ezektől az extrém esetektől jóval kisebb aeroszol koncentrációnak való tartós kitettség is végzetes következményekkel járhat. A részecskék káros hatásukat a szervezetre kifejtik a légző-, a szív- és érrendszeren keresztül egyaránt; okozhatnak gyulladásos, daganatos és allergiás megbetegedéseket. A részecskéknek a szervezetben való kiülepedési helyét számos paraméter befolyásolja, melyek közül az egyik legfontosabb a részecske mérete. Ahogy az a 3. ábrán is látszik, a $10\text{ }\mu\text{m}$ feletti, ún. durva részecskék, kiülepednek a felső légutakban, egészségügyi hatásuk ezáltal elhanyagolható. Bár a $10 - 2,5\text{ }\mu\text{m}$ közötti részecskék sem jutnak el a tüdő léghólyagocskáig, Meister és munkatársai mégis erős korrelációt találtak ennek a méretfrakciónak a napi tömegkoncentrációja és a stockholmi halálozási adatok között a 2000 – 2008 időszakra. Azt tapasztalták, hogy a $\text{PM}_{10 - 2,5}$ frakció tömegkoncentrációjának $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ -es növekedése 1,7 %-os növekedést okoz a halálozási adatokban (Meister et al., 2011). Az igazán káros frakció mégis a finom aeroszolé, ezek a részecskék ugyanis a tüdő legmélyebb részeibe, sőt a véráramba kerülve az idegrendszerbe vagy akár az agyba is eljuthatnak.



3. ábra: Különböző méretű részecskék kiülepedésének helye az emberi légzőszervrendszerben

Mivel ez a mérettartomány tartalmazza az antropogén eredetű részecskék döntő részét, köztük számos potenciálisan toxikus, karcinogén vegyületet (átmeneti fémek, poliaromás szénhidrogének...), egészségügyi kockázatuk különösen nagy. *In vivo* és *in vitro* kísérletek is alátámasztották, hogy még az ultrafinom koromrészecskékből összeállt aggregátumok tüdőre gyakorolt hatása is lényegesen nagyobb, mint az azonos kémiai összetételű nagyobb részecskéké (Li et al., 1996).

Kevésbé feltárt terület a levegőminőség és az allergiás megbetegedések közötti pontos kapcsolat. Kétségtelenül a közlekedésből származó légszennyezés (nagy koncentrációjú PM1, NO_x és ózon) az egyik fő kiváltója az elmúlt évtizedekben az iparosodott területeken megfigyelhető ugrásszerű allergiás és asztmás betegszám növekedésnek (Brunkereef & Sunyer, 2003). Érdekes módon a légszennyezés által kiváltott allergiás megbetegedéseknél nem figyelhető meg az idősebb korosztály dominanciája. Braun-Fahrlander és munkatársai svájci iskolás gyerekeknél mutatta ki az egyértelmű összefüggést a belélegzett finom aeroszol mennyisége és az asztma kialakulása között (Braun-Fahrlander et al., 2002).

Epidemiológiai vizsgálatok azt mutatják, hogy az aeroszol szennyezéshez köthető halálozások oka elsősorban mégsem légzőszervi, hanem szív- és érrendszeri okokra vezethetők vissza (Nenmar et al., 2002). Peters 2001-es munkájában bizonyította, hogy akár kétórás emelkedett aeroszol expozíció is növeli a szívroham valószínűségét (Peters et al., 2001).

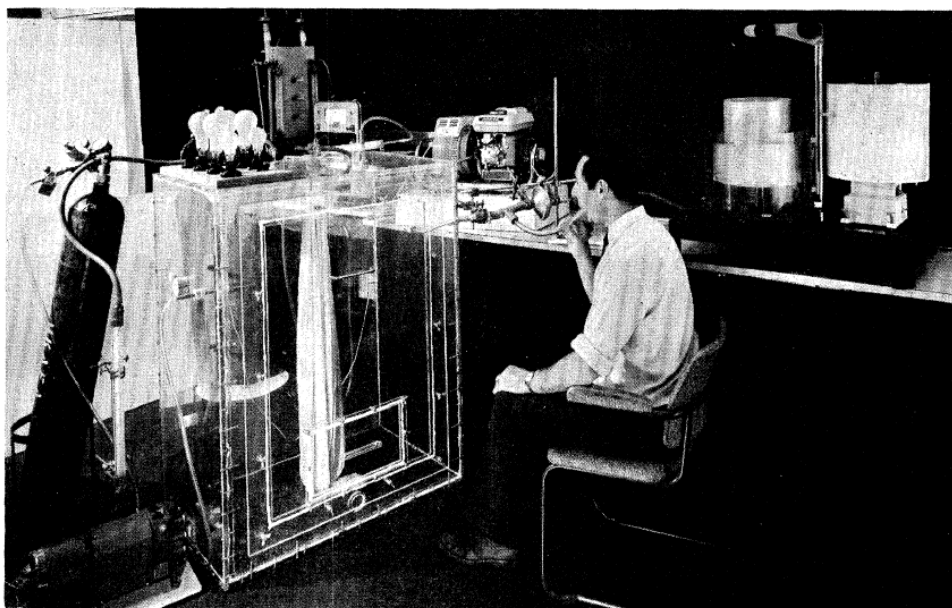


FIGURE 1. A volunteer inhaling exhaust aerosol.

4. ábra: A. C. Chamberlain 1975-ös kipufogófüst vizsgálatai során alkalmazott kísérleti elrendezés (Chamberlain et al., 1975)

A kipufogófüst egészségügyi hatásainak vizsgálata már a 70-es években is a tudományos érdeklődés középpontjában állt (4. ábra), és a 90-es évekre a közvélemény számára is egyértelművé vált, hogy a közlekedésből származó koromszennyezésnek igen káros hatásai vannak az emberi szervezetre. A probléma megoldásaként különböző részecskeszűrők és katalitikus konverterek használatát vezették be az autógyárak. Bár a részecskeszűrők a nagyméretű részecskéket valóban nem engedik kijutni a kipufogógázzal, a sokkal veszélyesebb ultrafinom (néhány 10 nm-es) részecskéket azonban igen. A katalitikus konverterek működési paramétereiktől függően járhatnak megnövekedett NO_x , különböző illékony szerves vegyületek (*Volatile Organic Compound* – VOC) vagy akár egyelőre ismeretlen egészségügyi hatással bíró platinafém részecskék kibocsátásával. A NO_x allergiás megbetegedésekben játszott szerepét Studnicka (Studnicka et al., 1997) a VOC-ét Diaz-Sanchez bizonyította (Diaz-Sanchez, 1997). Ebből is látszik, hogy a levegőminőség védelméhez és a hozzáköthető egészségügyi problémák csökkentéséhez elengedhetetlen a légköri aeroszol részletes tanulmányozása. Anélkül, hogy ismernénk a szennyezés összetételét és forrásait; megértenénk a komponensei közötti kölcsönhatásokat, sem mérőműszerek fejlesztése, sem hatáson törvényi szabályozás nem lehetséges.

2.5. Optikai abszorpció és annak hullámhosszfüggése

2.5.1. Kisméretű részecskék szórása és abszorpciója

Amikor egy foton kölcsönhat egy részecskével, a részecskében található elektromos töltések gerjesztődnek, és oszcillálni kezdenek (Seinfeld & Pandis, 2006). A gerjesztett töltések minden irányba visszasugározzák az energiát (szórás), és a bejövő sugárzás egy részét hőenergiává alakíthatják (abszorpció). Az elektromágneses sugárzásnak az a mennyisége, ami a sugárzás irányára merőleges, egységnyi területű detektort elér, a sugárzás intenzitása, mértékegysége Wm^{-2} . Egy részecske által szórt fény intenzitása ($\tilde{F}_{\text{szór}}$, mértékegysége W) arányos a bejövő sugárzás intenzitásával (F_0).

$$\tilde{F}_{\text{szór}} = C_{\text{szór}} \cdot F_0 \quad (1)$$

Ahol $C_{\text{szór}}$ az egyedi részecske szórási hatáskeresztmetszete, mértékegysége m^2 . Az abszorbeált intenzitás hasonlóan írható fel:

$$\tilde{F}_{\text{absz}} = C_{\text{absz}} \cdot F_0 \quad (2)$$

Ahol C_{absz} (m^2) az egyedi részecske abszorpciós hatáskeresztmetszete.

Az energiamegmaradás törvényének megfelelően az a mennyiség, ami eltűnt a bejövő fény intenzitásából, egyenlő kell, hogy legyen a részecske által elnyelt (abszorbeált) és minden irányba visszaszórt intenzitás összegével. A két hatást együttesen extinkciónak nevezzük, és az extinkciós hatáskeresztmetszet (m^2):

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{szór}} + C_{\text{absz}} \quad (3)$$

A szórási és az extinkciós hatáskeresztmetszet aránya az ún. egyedi szórási albedó:

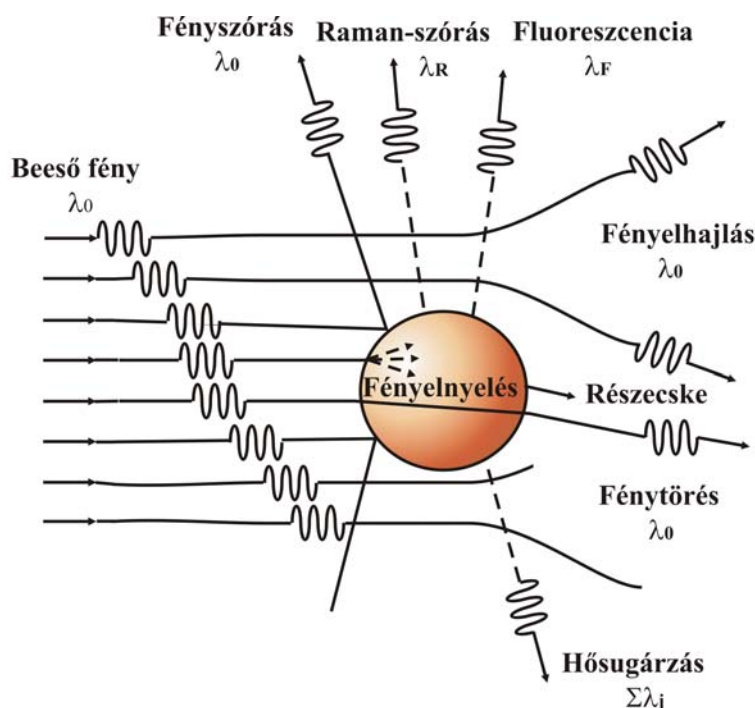
$$\varpi = \frac{C_{\text{szór}}}{C_{\text{ext}}} \quad (4)$$

A részecske általi fényszórás mechanizmusa három kategóriába sorolható:

1. Rugalmas szórás: a bejövő és a szórt fény hullámhossza azonos.
2. Kvázi-rugalmas szórás: a hullámhossz Doppler-effektus és ütközéses vonalkiszélesedés miatt eltolódik.
3. Rugalmatlan szórás: a szóródó fény hullámhossza eltérő a bejövő fénytől.

Az 5. ábra a különböző folyamatokat foglalja össze, amelyek lejátszódhatnak, amikor a részecske kölcsönhat a λ hullámhosszú bejövő fényvel. A rugalmatlan szórás típusai a

Raman-szórás és a fluoreszcencia. Légköri aeroszol és napsugárzás kölcsönhatásakor a rugalmas szórás a domináns (Redmond et al., 2010).



5. ábra: A bejövő sugárzás és a részecske között potenciálisan fellépő optikai kölcsönhatások

Gömb alakú részecskék abszorpciója és rugalmas szórásának matematikai leírása a Mie- vagy Mie–Debye–Lorenz-teória (Kerker, 1969). A legfontosabb paraméterek, amelyek e két folyamatot meghatározzák:

1. a hullámhossz (λ , [μm]),
2. a részecskeméret (D_p , [μm]),
a részecske területének és a fény hullámhosszának aránya az ún. dimenziómentes méretparaméter.

$$\alpha = \frac{\pi \cdot D_p}{\lambda} \quad (5)$$

3. a részecskének a közegre vonatkoztatott optikai tulajdonsága, azaz a törésmutató (N).

$$N = n + ik \quad (6)$$

A törésmutatónak mind a valós, n , mind a képzetes, k , része a hullámhossz függvénye. A valós és képzetes rész rendre a nem abszorbeáló és az abszorbeáló részt reprezentálják. A törésmutatót (N) általában normáljuk a levegő törésmutatójával (N_0):

$$m = \frac{N}{N_0} \quad (7)$$

Gömb alakú részecske szórási és extinkciós hatásfoka (Bohren & Huffman, 1983):

$$Q_{\text{szór}}(m, \alpha) = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) \cdot \left[|a_k|^2 + |b_k|^2 \right] \quad (8)$$

$$Q_{\text{ext}}(m, \alpha) = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) \text{Re}[a_k + b_k], \quad (9)$$

ahol a_k és b_k a Riccati–Bessel-függvényekkel leírható paraméterek.

A Mie-teória alapján kiszámítható gömb alakú részecskék szórása és abszorpciója a hullámhossz függvényében (lásd a 4. tézispontban). A méretparaméter alapján a fényszórás jelensége három tartományra osztható:

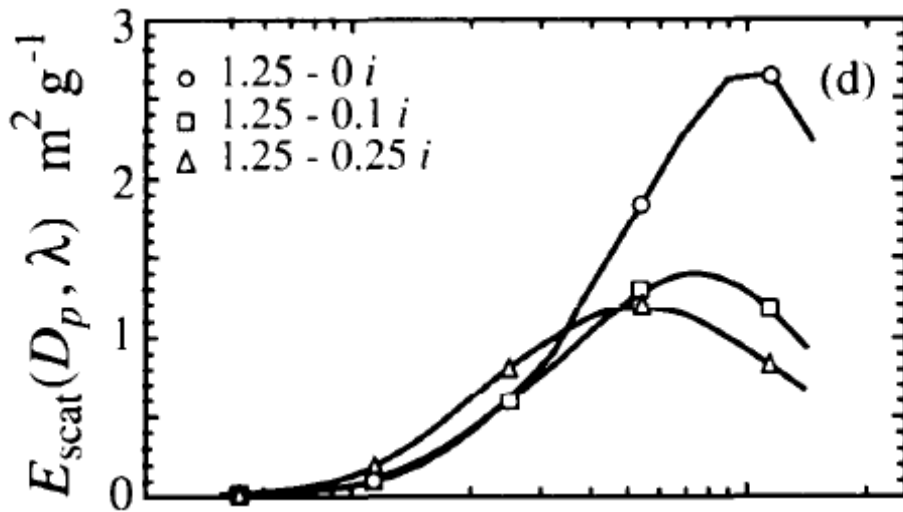
1. $\alpha \ll 1$: Rayleigh-szórás (a részecskeméret kicsi a hullámhosszhoz képest)
2. $\alpha \cong 1$: Mie-szórás (a részecskeméret összemérhető a hullámhosszal)
3. $\alpha \gg 1$: geometriai szórás (a részecskeméret nagy a hullámhosszhoz képest).

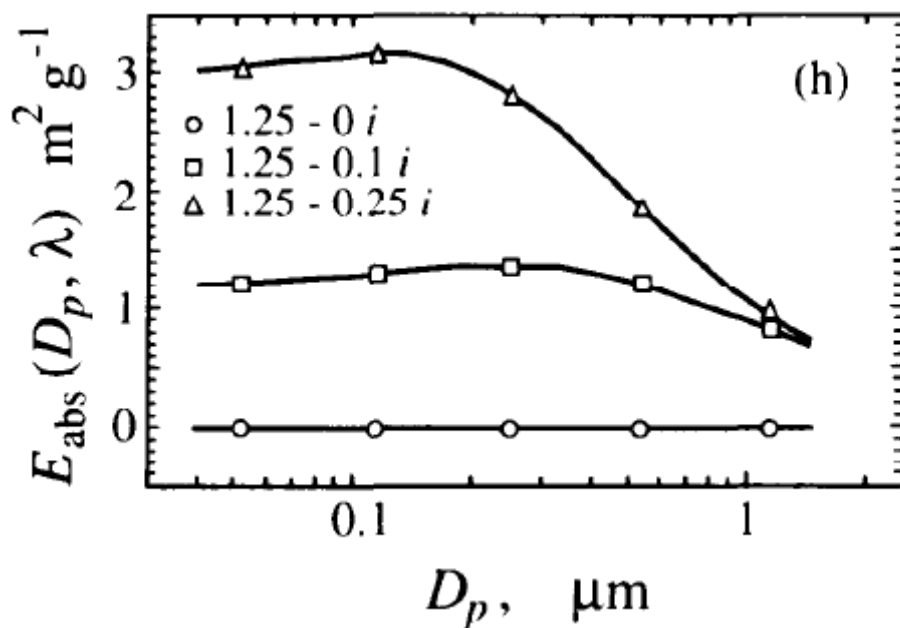
Gömb alakú részecske fajlagos szórási és abszorpciós együtthatója (rendre $E_{\text{szór}}$ és E_{absz} , mértékegységük m^2/g) a Mie-elmélet szerint:

$$E_{\text{szór}}(D_p, \lambda, m) = \frac{3}{2 \cdot \rho_p \cdot D_p} \cdot Q_{\text{szór}}(m, \alpha), \quad (10)$$

$$E_{\text{absz}}(D_p, \lambda, m) = \frac{3}{2 \cdot \rho_p \cdot D_p} \cdot Q_{\text{absz}}(m, \alpha), \quad (11)$$

Ahol ρ_p a részecske sűrűsége, $[\text{g}/\text{m}^3]$.





6. ábra: Adott törésmutatójú részecske modellezett fajlagos szórási (d) és abszorpció (h) együthatójának változása a részecskeméret szerint, 550 nm-en (Seinfeld & Pandis, 2006)

Ahogy az a 6. ábrán is látszik a különböző részecskeméret-tartományokban különböző a szórás és az abszorpció egymáshoz viszonyított aránya, azonos törésmutató és hullámhossz esetén is. Légköri aeroszol vizsgálata során a Rayleigh-tartomány a legfontosabb, hiszen ezeknek a részecskéknak kicsi az ülepedési sebessége (VIS tartományra $D_p \leq 0,1 \mu\text{m}$). Ezen a tartományon a szórás a részecske térfogatával arányos, ami szinte elhanyagolható (6/d), az abszorpció pedig részecskeméret-független (6/h). A Rayleigh-tartományról elmondható, hogy:

$$Q_{\text{absz}} \gg Q_{\text{szór}} \quad (12)$$

és

$$Q_{\text{szór}} \approx \lambda^{-4} \quad (13)$$

$$Q_{\text{absz}} \approx \lambda^{-1} \quad (14)$$

A részecskeméret növekedésével a szórás elér egy maximális értéket. A maximális érték, és a hozzátartozó átmérő is függ a törésmutató képzetes részétől is. A maximális érték után a fajlagos szórási hatékonyság csökken, az átmérővel fordítottan arányosan (6/d). A 6. ábra h részén látható fajlagos abszorpciós hatékonyság görbéken látszik, hogy bizonyos részecskeméret felett megszűnik az abszorpció részecskeméret-függetlensége, és az átmérővel fordítottan arányosan csökken.

Tehát összességében elmondható, hogy

$$E_{\text{szór}}(D_p, \lambda, m) \approx D_p^3 \quad D_p \ll \lambda \quad (15)$$

$$\approx D_p^{-1} \quad D_p \gg \lambda \quad (16)$$

$$E_{\text{absz}}(D_p, \lambda, m) \approx D_p^0 \quad D_p \ll \lambda \quad (17)$$

$$\approx D_p^{-1} \quad D_p \gg \lambda \quad (18)$$

Az abszorpciós hatások az abszorpciós és a geometriai hatáskeresztmetszet hányadosa. Gömb esetén a geometriai hatáskeresztmetszet:

$$C_{\text{geom}} = r^2 \pi \quad (19)$$

$$C_{\text{absz}} = Q_{\text{absz}} \cdot r^2 \pi \quad (20)$$

Az abszorpciós együttható (b_{absz} , [m^{-1}]) n részecskére nem más, mint az egyéni hatáskeresztmetszetek összege adott térfogatra nézve.

$$b_{\text{absz}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{\text{absz},i}}{V} = n \cdot C_{\text{absz}} \quad (21)$$

2.5.2. Optikai abszorpció hullámhosszfüggése

Anders Jonas Ångström a később róla elnevezett exponenst 1929-es cikkeiben a légköri aeroszol-extinkció hullámhosszfüggésének leírására vezette be (Ångström 1929 és 1930). A Mount Katmai 1912-es kitörése után azt tapasztalta, hogy az extinkció sokkal kisebb mértékben növekszik az UV hullámhossztartomány felé, mint normál légköri körülmények között (azaz alacsonyabb extinkciós Ångström-exponenst mért), amiből arra következtetett, hogy a vulkáni köd részecskéinek mérete lényegesen nagyobb, mint a szokásos légköri aeroszolé. A későbbiek folyamán a kutatók kiterjesztették a hullámhosszfüggés leírását az optikai abszorpcióra is (Bergstrom et al., 2002). Az abszorpciós Ångström-exponens (AAE) a következő egyenletekkel adható meg:

$$\frac{b_{\text{absz},\lambda_1}}{b_{\text{absz},\lambda_2}} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-AAE} \quad (22)$$

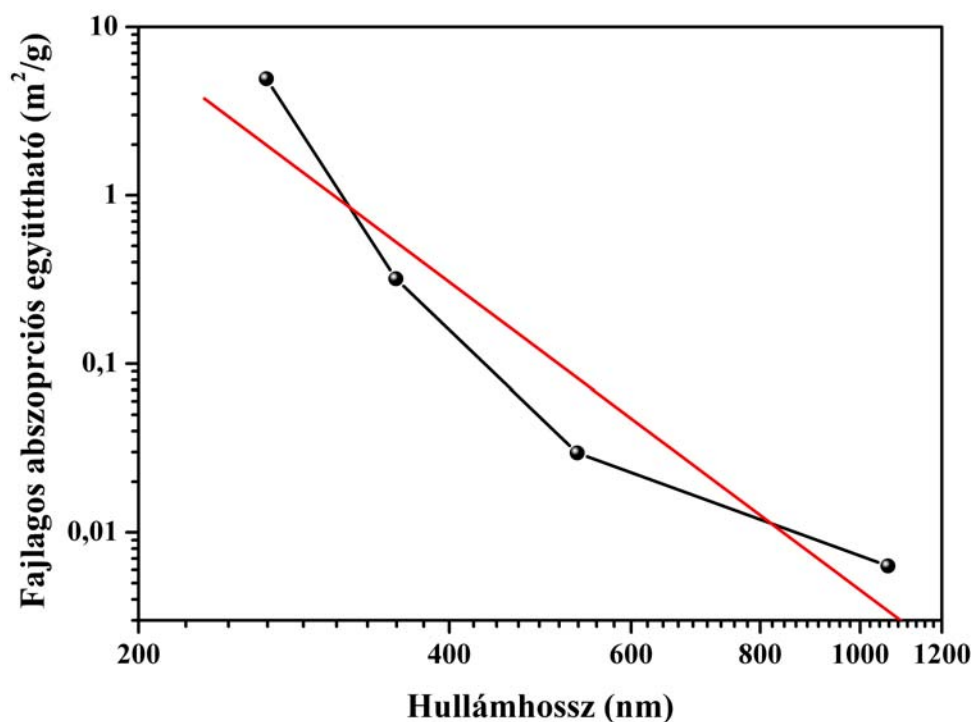
$$AAE(\lambda_1, \lambda_2) = - \frac{\ln(b_{\text{absz},\lambda_1}) - \ln(b_{\text{absz},\lambda_2})}{\ln(\lambda_1) - \ln(\lambda_2)} \quad (23)$$

Azaz annak a hatványfüggvénynek a kitevője, amit a mérési hullámhossz logaritmusának függvényében ábrázolt optikai abszorpciós együttható (b_{absz}) logaritmusára tudunk illeszteni. A (22) egyenletből egyértelműen látszik, hogy míg b_{absz} erősen függ a tömegkoncentrációtól, AAE független tőle, és így információt hordoz az aeroszol összetételéről.

A légköri aeroszol főbb alkotóinak hullámhosszfüggéséről általánosságban elmondható:

- Ásványpor (*Mineral Dust* – MD): a légköri aeroszol abszorpcióval rendelkező frakciójának döntő részét adja (tömeg szerint). Legfőbb összetevői mindig a területre jellemző talaj alkotói. Fontosabb ásványok (Lafon et al., 2006):
 - kvarc: magas abszorpció a légköri IR ablakban (az a hullámhossztartomány, amelyen egyik légköralkotó gáznak sincs optikai abszorpciója) és elhanyagolható az UV-ban,
 - hematit: magas, de nem karakterisztikus abszorpció a látható és UV tartományban, elhanyagolható a vörös és az IR tartományban,
 - agyagásványok: UV – VIS – IR tartományban magas abszorpció,
 - kalcit és gipsz: mindkettő elhanyagolható abszorpciót mutat a látható és UV tartományban, de magasat az IR-ben.
- Fekete korom (*Black Carbon* – BC): gázhalmazállapotú szénhidrogének magas hőmérsékletű égése során keletkező széntartalmú részecske, mely törésmutatójának képzetes része nem nulla ($k \sim 0,79$), és a látható és közeli infravörös hullámhossztartományban hullámhossz független. Ez azt jelenti, hogy optikai abszorpciója fordítottan arányos a hullámhosszal, azaz $AAE=1$ (Bond & Bergstrom, 2006).
- Barna korom (*Brown Carbon* – BrC): minden olyan széntartalmú aeroszol részecske ide tartozik, amelynek törésmutatójának képzetes része növekszik az UV tartomány felé haladva, és így AAE értéke magasabb, mint 1 (Andreae & Gelencsér, 2003).

Mivel különböző hullámhossztartományokban különböző abszorpciós sajátságokkal rendelkeznek az aeroszol összetevők, félrevezető lehet, ha széles hullámhossztartományra egyetlen hatványfüggvényt illesztünk. A 7. ábrán egy speciális, nagy változást mutató AAE értékkel rendelkező BrC aeroszol, a HULIS (Hoffer et al., 2006) fotoakusztikus mérésének eredménye látható. Pirossal jelöltem azt az egyenest, amit a teljes hullámhossztartományra illesztettem. Az ily módon illesztett és a valós mért értékek közötti eltérés a teljes hullámhossztartományon igen nagy.



7. ábra: Speciális BrC – HULIS – részecske optikai abszorpciójának hullámhosszfüggése, valamint AAE-jének kiszámítása; fekete szimbólummal jelölve a mért értékek, fekete vonallal a szakaszos- és piros vonallal a teljes hullámhossztartományra való egyenes illesztés

Korábbi munkáink során laboratóriumi és terepi körülmények között is bizonyítottuk, hogy kisebb hullámhossztartományokra külön-külön meghatározott *AAE* értékek információt hordozhatnak a minta kémiai összetételéről is (Ajtai et al., 2010 b és 2011).

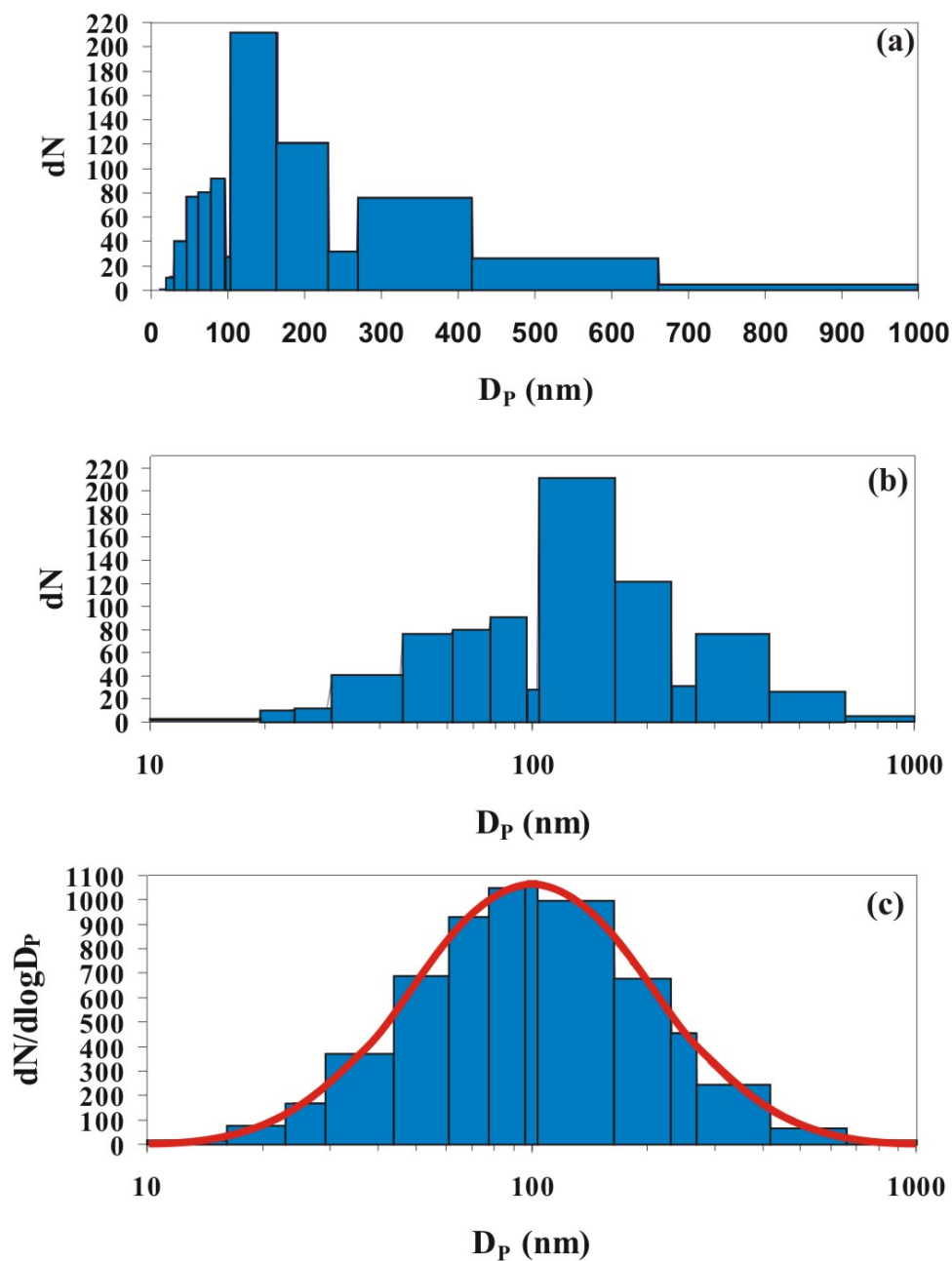
2.6. Részecske méreteloszlás

Egyes aeroszol részecskék méretét mindig valamilyen ekvivalens átmérővel adjuk meg attól függően, hogy milyen mérési elv alapján határoztuk azt meg. *Stokes-átmérő*nek nevezzük azt az átmérőt, amelynél a vizsgált részecske sűrűségével megegyező sűrűségű, gömb alakú részecske ülepedési sebessége azonos a vizsgált részecskéével. *Aerodinamikai átmérő*nek nevezzük azt az átmérőt, amelynél az egységnyi sűrűségű, gömb alakú részecskének azonos az ülepedési sebessége a vizsgált részecskéével. Ezek az átmérők nagyobb részecskék jellemzésére alkalmasak, amelyeknek a mozgását leíró egyenletekben a tehetetlenség nem elhanyagolható. Azok a részecskék, amelyeknek átmérője 0,5 μm alatt van,

Brown-mozgást végeznek, és a diffúziós átmérővel jellemezhetőek. A *diffúziós átmérő* az az átmérő, amely olyan egységnyi sűrűségű, gömb alakú részecskéhez tartozik, amelynek diffúziós sebessége akkora, mint a vizsgált részecskéé. Ugyanezen elv alapján definiálhatjuk a *mobilitás ekvivalens* (egységnyi sűrűségű, gömb alakú részecske elektromos mobilitása azonos a vizsgált részecskéével) *átmérőt* is. *Optikai átmérő*nek nevezzük azt az átmérőt, amekkora kalibráló részecske (például polisztirol latex) azonos optikai választ ad a mérőműszerben, mint a vizsgált részecske (Seinfeld & Pandis, 2006).

A légkörben megtalálható gyakran 10^6 $1/\text{cm}^3$ darab aeroszol részecske mérete 4 nagyságrenden belül változhat néhány nm-től 100 μm -ig. Könnyebben megérthető ez a széles mérettartomány, ha arra gondolunk, hogy 1 darab 10 μm átmérőjű részecske tömege egyenlő 1 milliárd darab 10 nm-es, azonos anyagi minőségű részecskéével. A részecske mérete meghatározza a légkörben való tartózkodási idejét, befolyásolja fizikai és kémiai tulajdonságait, így mindenképpen szükséges egy matematikai módszer, amivel leírható a részecskék méreteloszlása (John, 2011).

A méreteloszlás komplett leírása az lenne, ha megadnánk minden egyes részecske méretét, ez azonban a részecskék nagy száma miatt nem lenne használható. Egyszerűsítésként a teljes mérettartományt kisebb intervallumokra, ún. *binekre*, oszthatjuk, és megadhatjuk azt, hogy egy-egy intervallumban hány részecske van (8/a ábra). Mivel légköri aeroszol esetén a jellemző átmérő akár négy nagyságrenden belül is változhat, logaritmikus skálát célszerű használni a leírás során, hogy mind a kis, mind a nagy részecskék láthatóvá váljanak (8/b ábra). Ahhoz, hogy a görbe alatti terület valóban a részecskék összdarabszámával legyen arányos, az egyes *bine*kben található részecskék darabszámát el kell osztanunk az intervallum szélességével (8/c ábra).



8. ábra: *Darabszám szerinti részecske méreteloszlás ábrázolás (a) lineáris, (b) logaritmikus skálán, valamint (c) normál függvény illesztése a normált hisztogramra*

2.6.1. A méreteloszlás tulajdonságai

Gyakran célravezetőbb nem a teljes méreteloszlás függvényt, hanem annak valamely tulajdonságát használni az aeroszol jellemzésére. A méreteloszlás függvény legfontosabb paraméterei az átlagméret és a hisztogramra illeszthető görbe szélessége (John, 2011).

Ha azt feltételezzük, hogy az aeroszol M darab részecskecsoportot tartalmaz, melyeknek számkoncentrációi N_k , átmérői pedig D_k , $k=1,2,\dots,M$, akkor a teljes számkoncentráció:

$$N = \sum_{k=1}^M N_k . \quad (24)$$

A populáció közepes átmérője:

$$\bar{D}_p = \frac{\sum_{k=1}^M N_k D_k}{\sum_{k=1}^M N_k} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^M N_k D_k . \quad (25)$$

Az eloszlásnak az átlagérték környezetében vett szélességének mértéke a variancia:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{k=1}^M N_k (D_k - \bar{D}_p)^2}{\sum_{k=1}^M N_k} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^M N_k (D_k - \bar{D}_p)^2 . \quad (26)$$

Ha σ^2 értéke 0, az azt jelenti, hogy az eloszlás minden egyes részecskéjének átmérője éppen \bar{D}_p . A növekvő variancia érték azt jelenti, hogy az eloszlásgörbe szélesebb.

Ha a méreteloszlást folytonos függvény alakjában használjuk, akkor a közepes átmérő:

$$\bar{D}_p = \frac{\int_0^\infty D_p n_N(D_p) dD_p}{\int_0^\infty n_N(D_p) dD_p} = \frac{1}{N} \int_0^\infty n_N(D_p) dD_p \quad (27)$$

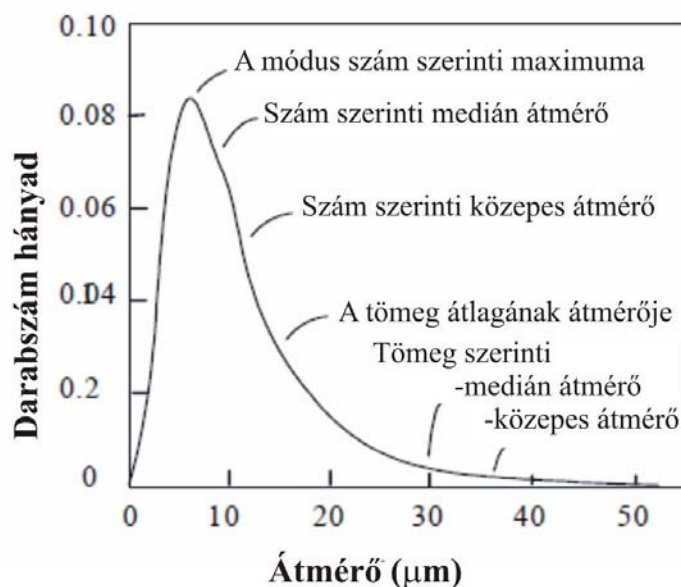
és az eloszlás varianciája:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (D_p - \bar{D}_p)^2 n_N(D_p) dD_p}{\int_0^\infty n_N(D_p) dD_p} = \frac{1}{N} \int_0^\infty (D_p - \bar{D}_p) n_N(D_p) dD_p . \quad (28)$$

Légköri aeroszolk jellemzésére gyakran nem a közepes, hanem az úgy nevezett medián átmérőt (*Count Median Diameter – CMD*) használjuk, amit úgy definiálhatunk, hogy az az átmérő, aminek értéke alatti és feletti átmérővel is a részecskék fele rendelkezik, azaz:

$$\int_0^{\text{CMD}} n_N(D_p) dD_p = \frac{1}{2} N . \quad (29)$$

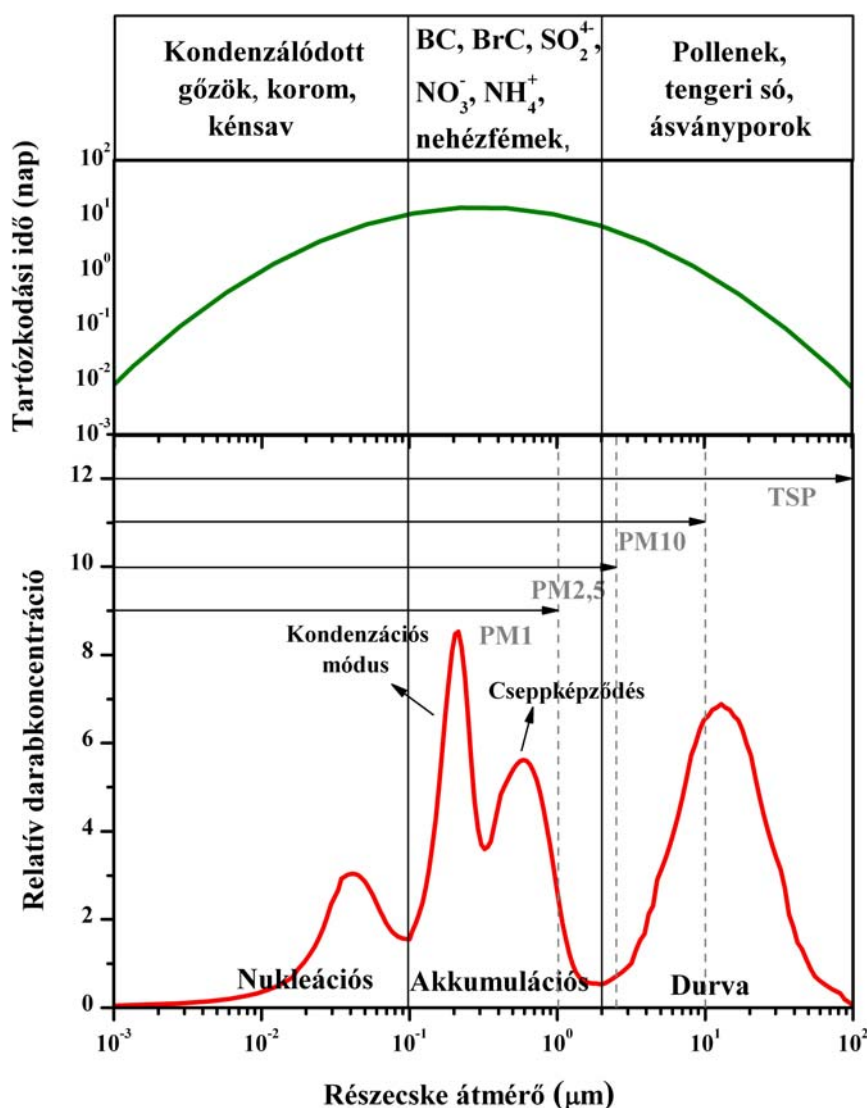
Variancia helyett pedig annak négyzetgyökét, a standard deviációt (*Standard Deviation – SD*) alkalmazzuk (9. ábra).



9. ábra: A méreteloszlás jellemzésére használatos különböző átmérő értékek szemléltetése

2.6.2. Légekri aeroszol jellemző méret módusai

Valós légekri mérések során gyakran hatalmas adatmennyiséget jelentene a teljes méreteloszlás adatsorokkal dolgozni, ezért már a 60-as években felmerült az igény a leírás további egyszerűsítésére. Többféle függvény illesztését megtalálhatjuk a szakirodalomban, Deirmendijan módosított gamma eloszlást javasolt (Deirmendijan, 1969), Pruppacher és Klett pedig hatványfüggvény illesztését (Pruppacher & Klett, 1980). A napjainkban általános elfogadott log-normál függvényillesztés Hinds szemiempirikus eredményein alapszik (Hinds, 1982). Általában nem lehet azonban egyetlen függvény illesztésével leírni a légekri részecske méreteloszlást. A legelterjedtebben használt modell légekri aeroszol méreteloszlásának leírására a Whitby-modell, amely három jól elkülöníthető módust használ, melyekre külön-külön log-normál függvényt illeszt (Whitby, 1977). A három módus (10. ábra) a nukleációs módus (0,005-0,1 μm), az akkumulációs módus (0,1-2 μm) és a durva módus (>2 μm).



10. ábra: Légköri aeroszol méret módusai, azok jellemző összetétele valamint tartózkodási ideje

Az egyes mérettartományokra különböző képződési és átalakulási folyamatok, és ezek miatt eltérő kémiai összetétel jellemző. A nukleációs (vagy Aitken) módusban elsősorban a légköri viszonyok között alacsony telítési gőznyomású, kevésbé illékony gőzök kondenzációja a jellemző részecskeképződési folyamat. A folyamat első lépése a nukleáció, azaz gócképződés; amikor az összetapadt molekulacsoport elér egy kritikus méretet, gyorsabban fogja be az új molekulákat, mint ahogy a már befogottakat elveszíti. A legfontosabb, a légkörben megtalálható, kondenzációra képes molekulák a kénsav (– szulfátképződés), salétromsav (– nitrátképződés), szerves anyagok és az elemi szén. A nukleációs tartomány részecskéi koagulációval növekedhetnek az akkumulációs tartományba. Az összetapadt részecskék kémiai összetételének keveréke jellemzi az így létrejövő részecskéket. Az

akkumulációs tartományban heterogén kondenzációval összetett részecskék is képződhetnek, például úgy, hogy egy szilárd részecskére kondenzálódik gőz, amely burkot alkot. Ebben a mérettartományban játszódik le a felhőképződés alapjelensége a cseppképződés, aminek során ún. kondenzációs magvakon burkot képez a túltelített levegő vízgőztartalma. A cseppek méretét, és ezen keresztül a képződő felhő struktúráját, alapvetően meghatározza a kondenzációs mag milyensége (bővebben a „klimatikus hatások” című alfejezetben). A durva módusra elsősorban elsődleges részecskék jelenléte jellemző. Fő természetes forrásai a felszíni aprózódás (talajrészecskék, ásványporok), erdőtüzek, vulkáni tevékenység, biológiai eredetű részecskék (pollenek, baktériumok, spórák) és a meteoritpor. Ezek mellett antropogén források is megfigyelhetők, úgy, mint ipari folyamatok (például cement- vagy alumíniumgyártás), mesterséges erózió (például gumiabroncsok morzsaléka, felvert por) vagy építkezések (Seinfeld & Pandis, 2006).

A légköri aeroszol részecskéinek mérete tehát nagymértékben befolyásolva van annak képződése, előélete által, és így információt hordozhat azok emissziós forrásáról.

2.7. Légköri aeroszol forrásazonosítására alkalmazott eljárások

A mérőállomások adatainak feldolgozásán alapuló forrásazonosító modellek célja, annak rekonstruálása, hogy az egyes emissziós források milyen mértékben vesznek részt az adott szennyezés összetételében. A különböző forrású aeroszol komponensek különböző egészségügyi hatásairól és veszélyeiről már készültek összefoglaló munkák (Ilacqua et al., 2007; Vianna et al., 2008; Watson et al., 2002). A forrásazonosító módszerek három főcsoportba sorolhatók:

1. mérési adatok értékelésén alapuló módszerek például:
 - a. szennyező komponensek mennyisége és a szélirány közötti korreláció vizsgálata (Henry et al., 2002);
 - b. gáz és szilárd halmazállapotú szennyezőanyagok tömegkoncentrációja közötti korreláció vizsgálata (Sandradowi et al., 2008);
 - c. háttér állomáson mért érték kivonása (autópálya közeli környezetben mért szennyezés mértékéből kivonva a városi háttér állomáson mért mennyiséget, megbecsülhető a forgalomnak a légszennyezéshez való hozzájárulása (Lenschow et al., 2001));

- d. természetes eredetű PM mennyiségének megbecslése (a városi háttérszennyezésből kivonva a regionális háttérszennyezést megfelelő meteorológiai körülmények között (Escudero et al., 2007)).
2. emissziós leltáron és/vagy diszperziós modellen alapuló módszerek: A szennyező anyagok koncentráció eloszlását próbálják leírni olyan alap paraméter függvényében, amelyek jellemzik az áramlást, a szélességet, a felszíni hőfluxust és a keveredési rétegvastagságot. Ez a módszer meglehetősen bonyolult és időigényes. (Eldering & Cass, 1996; Visser et al., 2001)
3. receptormodellek: Receptorpontokon végzett mérések alapján következtet a lehetséges kibocsátó források típusára, intenzitására, a különböző helyeken található kibocsátók relatív hozzájárulásának mértékére a vizsgált szennyező koncentrációjának kialakításában. A számítások a szennyezőanyagok receptorpontokon meghatározott tömegmérlegeken nyugszanak, meteorológiai mezőkkel, domborzattal és a forráserősséggel kapcsolatos adatok szükségletének. Három különböző típusú statisztikai eljárást alkalmazhatunk:
- kémiai tömegmérleg-számítás (a kibocsátó forrásoknak a receptorpontokon mért koncentrációkhoz történő relatív hozzájárulások becslésére alkalmas);
 - főkomponens analízis (a források azonosításában nyújt segítséget);
 - empirikus ortogonális függvény módszer (a források helyének és erősségének meghatározására használatos). (Bozó László, 2006)

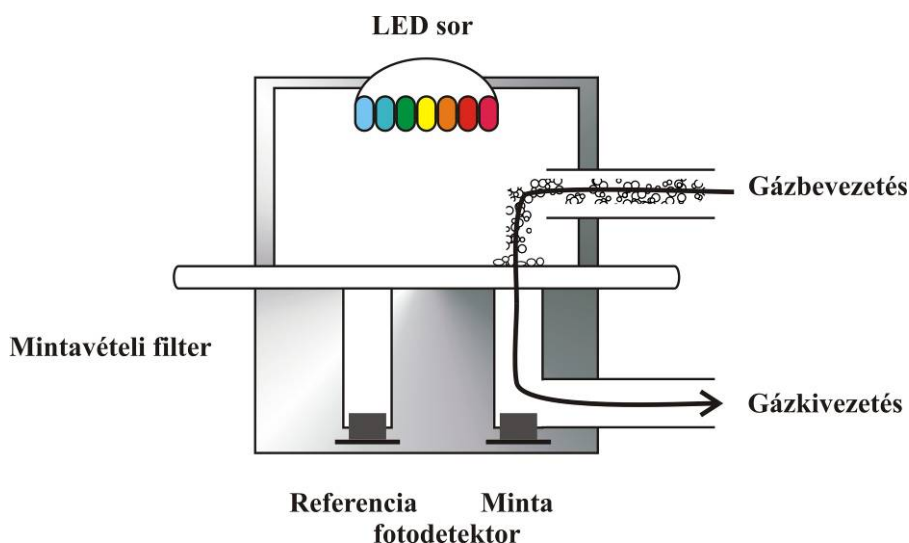
2.8. Mérési módszerek

A következő alfejezetekben a napjainkban leggyakrabban alkalmazott fizikai és kémiai elvű aeroszolvérő műszereket mutatom be.

2.8.1. Filteres mintavételű abszorpciós fotométerek

Napjainkban a legelterjedtebb műszer, melynek mérési eredményeiből számítással meghatározható az aeroszol optikai abszorpciója a hét-hullámhosszú *Aethalometer* (Magee Scientific Company, Berkeley, CA), melynek egy-hullámhosszú változatának leírását A.D.A. Hansen és munkatársai publikálták 1984-ben (Hansen et al., 1984). Működésének alapja

kvarc filterre gyűjtött aeroszol mintán keresztüli fénygyengülés (attenuáció) mérése. A 11. ábrán a *7 λ -Aethalometer* sematikus rajza látható.



11. ábra: 7-hullámhosszú Aethalometer sematikus rajza

Működési elvében igen hasonló a három-hullámhosszú változatban elérhető *Particle Soot Absorption Photometer* (PSAP), melynek részletes műszaki leírását Bond és munkatársai adták meg 1999-ben (Bond et al., 1999). E két műszer igen nagy hibája, hogy a részecskék extinkcióját méri, így az eredményt valamilyen eljárással korrigálni kell a szórással. Legkézenfekvőbb megoldás természetesen a párhuzamos szórásmérés lenne, azonban az erre használatos *Nephelometer* műszer igen költséges, ezért nagy igény mutatkozik empirikus vagy szemi-empirikus korrekciós eljárások kidolgozására. Egy újonnan megjelenő fotométer, a *Multi Angle Absorption Photometer* (MAAP) megoldást jelenthetne erre a problémára, mivel ugyanazon filterre vett minta extinkcióját és szórását is méri párhuzamosan (Petzold, 2005), azonban csak egy hullámhosszon üzemel (635 nm), így nem alkalmas az *AAE* meghatározására, és az előző két műszerhez hasonlóan, mérési eredményei terheltek a filteres mintavétel hibáival.

2.8.2. A leggyakrabban alkalmazott analitikai kémiai módszerek:

A következőkben felsorolt analitikai kémiai módszerek mind jól alkalmazhatóak a légköri aeroszol vizsgálata során, és akár a szennyező forrás azonosítására is alkalmasak, azonban időigényes, csak laboratóriumiban elvégezhető vizsgálatok, és általában speciális mintavételt igényelnek.

- Ionkromatográfia (IC)
- Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES)
- Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS)
- Részecske indukált röntgen-emisszió spektrometria (PIXE)
- Röntgen fluoreszcencia spektrometria (XRF)
- Szerves/szervetlen szén arány meghatározás (EC/OC)
- Aeroszol tömegspektrometria (AMS)
- ^{14}C analízis

2.9. Alkalmazott műszerek

2.9.1. Négy-hullámhosszú Fotoakusztikus Aeroszolvérő (4 λ -PAS)

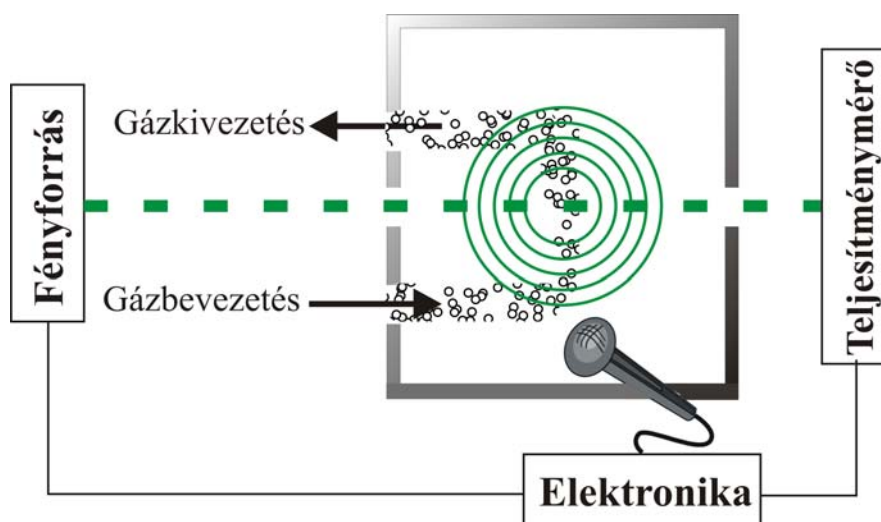
1880-ban fotofonnal végzett kísérletei során fedezte fel A. G. Bell (Bell, 1880), hogy egy szilárd anyagra fókuszált szaggatott napfény hallható hangot eredményez. A minta periodikusan napfényt abszorbeált és ennek az energiának egy részét nyomáshullám formájában, mely sugárzásmentes hőrelaxációból jön létre, adta ismét le. Ezt a jelenséget kihasználva, a vizsgálni kívánt molekula egyik abszorpciós vonalára hangolt periodikusan modulált fényforrás által gerjesztett gázelegy sugárzásmentes relaxációja során generált periodikus nyomásingadozást mérve meghatározhatjuk a mérendő komponens abszorpciós együtthatóját és az ezzel egyenesen arányos koncentrációját. A fotoakusztikus jel nagyságát egy akusztikailag zárt fotoakusztikus kamrában n elnyelő komponens esetén a következő egyenlet írja le:

$$PA = P \cdot M \cdot \left(C \cdot \sum_{i=1}^n \eta_i \cdot \sigma_i \cdot c_i + A \right) \quad (30)$$

ahol PA a fotoakusztikus jel (V), azaz a mikrofonon mért feszültségjel Fourier transzformáltjának amplitúdója a modulációs frekvencián, P a fényforrás teljesítménye (W), M a mikrofon érzékenysége ($\text{V} \cdot \text{Pa}^{-1}$), C a fotoakusztikus kamrára jellemző konstans ($\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{W}^{-1}$), η_i a fotoakusztikus jelkeltés hatásfoka, σ_i az adott komponensnek a fényforrás hullámhosszára vonatkozó fajlagos abszorpciós együtthatója (aeroszol esetén m^2/g), c_i az adott komponens koncentrációja (aeroszol esetén g/m^3), A pedig azon háttérjel nagyságát határozza meg, melyet a mérendő komponenstől eltérő halmazállapotú (azaz esetemben nem aeroszol részecske) elnyelő komponensek keltenek ($\text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$). Ahhoz, hogy a mért

fotoakusztikus jelből $b_{\text{absz}} = \sigma \cdot c \cdot t$ ki tudjuk számolni, ismernünk kell P , M , C , η , és A értékét. Mivel P és A értéke változhat a mérés során, azok folyamatos mérése szükséges. M , C és η értéke külön-külön nem ismert, szorzatukat (az ún. kamrakonstanst K_{kamra}) az egyes komponensekre kalibrációval kell meghatározni.

A 12. ábrán egy általános fotoakusztikus aeroszolmérő műszer elvi felépítése látható.



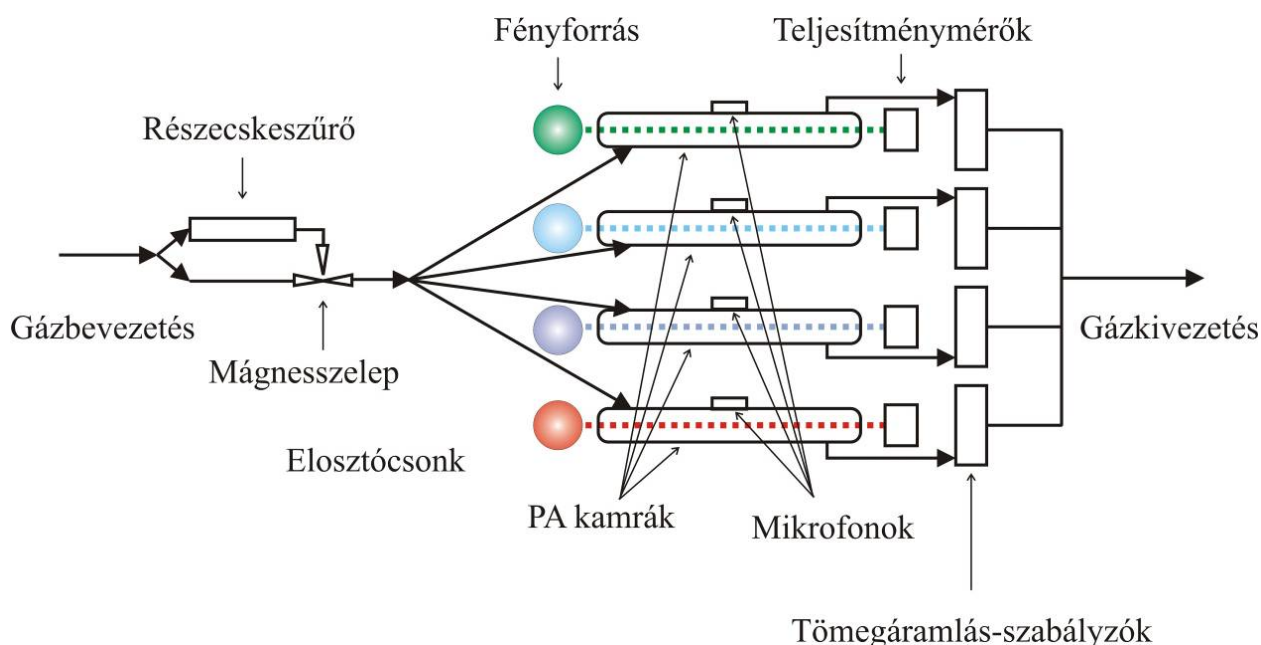
12. ábra: Fotoakusztikus aeroszolmérő sematikus rajza

Egy általános fotoakusztikus műszer legfontosabb elemei:

1. a mérendő komponens abszorpciós vonalára hangolható, modulálható fényforrás;
2. a mérés céljának megfelelő gázkezelőrendszer;
3. fotoakusztikus kamra, melynek rezonátorában megtörténik a fotoakusztikus jel erősítése;
4. a rezonátorban elhelyezett nyomásérzékeny detektor (mikrofon);
5. teljesítménymérő (abban az esetben, ha a lézer teljesítménye változhat a mérés során);
6. elektronikai egység, amely többek között vezérli a lézert és feldolgozza a mért mennyiségeket (PA jelet és fénytelsítményt).

Napjainkra mind az alkalmazható fényforrásokból, mind a megfelelő érzékenységgű mikrofonokból széles a kínálat, így a fotoakusztikus műszerek igen népszerűek ipari és környezetvédelmi területen is (Bozóki, Pogány & Szabó, 2011). Azonban az aeroszolkutatásban egyelőre nem igazán elterjedtek, valószínűleg azért mert ahhoz, hogy a részecskék abszorpciójának hullámhosszfüggését tudjuk vizsgálni, igen speciális fényforrás szükséges.

Méréseim során egy saját fejlesztésű fotoakusztikus aeroszolmérőt (4 λ -PAS) használtam, melynek prototípusának leírása 2010-es publikációmban található (Ajtai et al., 2010 a). A 4 λ -PAS különlegessége, hogy a részecskék optikai abszorpcióját azok természetes, diszpergált állapotában méri egyszerre négy hullámhosszon a közeli infravörstől az UV hullámhossztartományig (1064, 532, 355, 266 nm). A speciális fényforrás egy frekvencianégyszerezett, aktív tükrös Nd:YAG lézer (Smaragd5M, JenOptik), melynek mind a négy harmonikusa egy-egy fotoakusztikus kamrában gerjesztő nyalábként szolgál. A frekvencianégyszerezés több lépcsőben valósul meg, három különböző nemlineáris kristály használatával (LBOI, LBOII és BBO). A rendszer két üzemmódban használható. Kalibráló üzemmódban a kamrák egymás után megvilágíthatók az 532 nm-es nyalábbal, lehetővé téve ezáltal, hogy azonos gázeleggyel és azonos nyalábparaméterekkel végezzük el a mérést (növelve ezzel annak pontosságát). A kalibrációs eljárás részletes leírása Ajtai et al., 2010 a-ban található. Mérő üzemmódban külön fotoakusztikus kamrában kelt jelet az 1064, 532, 355 és 266 nm hullámhosszú nyaláb. A 13. ábrán látható a 4 λ -PAS mérő üzemmódjának sematikus rajza.

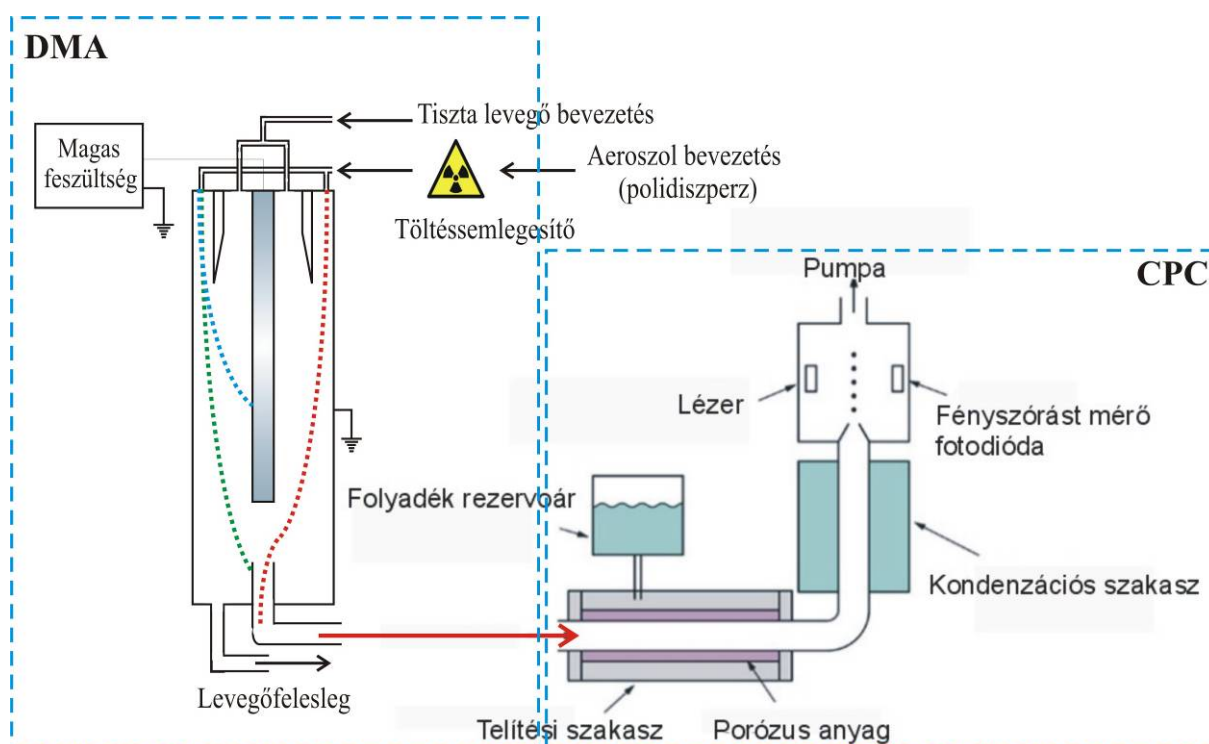


13. ábra: A 4-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő (4 λ -PAS) sematikus rajza

Az elektronikai egység programozott időközönként egy beépített mágnesszelep segítségével elzárja a mintalevegő áramlásának útját, és a részecskeszűrőn keresztül irányítja a PA kamrákba. Ezzel a módszerrel mérhetjük a légkör összes nem aeroszol összetevőjének a mérési hullámhosszon való elnyelését, amelyet utólag kivonunk a felvett jelből.

2.9.2. Pásztázó mozgékonyág szerinti részecske szeparátor (SMPS)

A pásztázó mozgékonyág szerinti részecske szeparátor (*Scanning Mobility Particle Sizer* – SMPS) ultrafinom részecskék mérettartományonként való számlálására alkalmas műszeregyüttes. Két fő részből áll: az elektromos mozgékonyág analizátorból (*Differential Mobility Analyzer* – DMA) és a kondenzációs részecskeszámlálóból (*Condensation Particle Counter* – CPC). A DMA méret szerint csoportosítja a részecskéket azok elektromos mozgékonyága szerint, az egyes osztályokat a feszültség változtatásával elkülönítve; a CPC pedig detektorként működik, és a részecskeszámlálást végzi. A 14. ábrán látható a rendszer sematikus rajza.



14. ábra: Pásztázó mozgékonyág szerinti részecske szeparátor (SMPS) sematikus rajza

A DMA működésének alapja, hogy részecskék elektromos töltését radioaktív sugárforrás segítségével egyensúlyi töltéseloszlássá alakítjuk, melyet a Maxwell–Boltzmann-eloszlással írhatunk le. A töltött részecskék elektromos térben elektromos mozgékonyáguknak megfelelő sebességgel mozognak. Az elektromos mozgékonyág a részecske méretének és töltésének függvénye (Stokes-törvény):

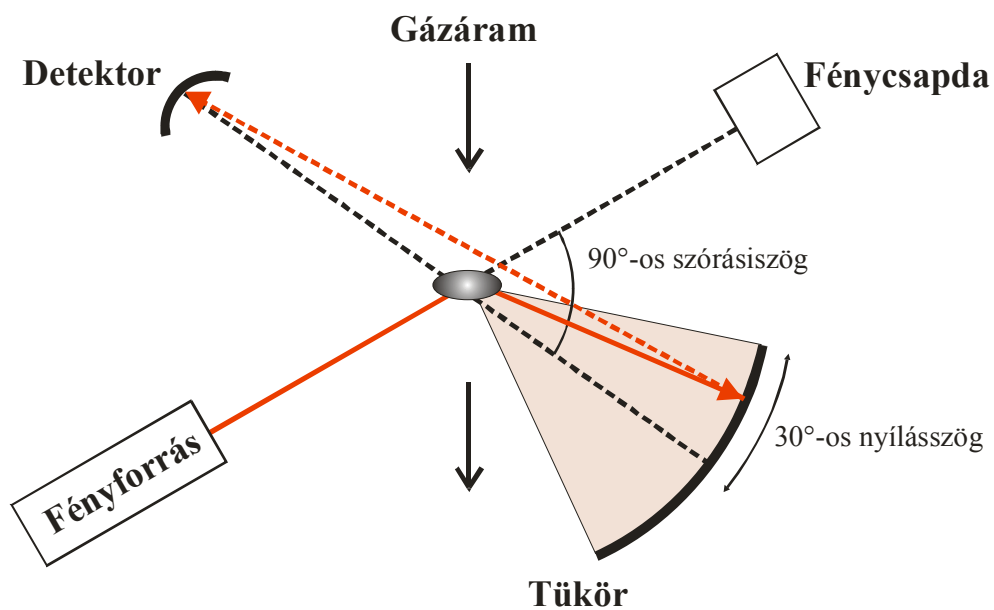
$$Z = \frac{n \cdot e \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta_{\text{lev}} \cdot D_p}, \quad (31)$$

ahol Z az elektromos mozgékonyság ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ egységben), n a részecske töltésének mennyisége, η_{lev} a levegő dinamikus viszkozitása, e az elemi töltés [C]), C_c a részecskemérettől függő úgynevezett Cunningham-faktor, D_p pedig a részecskeméret. A DMA hengerkondenzátorára kapcsolt feszültség folytonos hangolásával elérhető, hogy mindig csak egy szűk mérettartományba tartozó részecskék tudjanak kilépni a résen. Ezután a már monodiszperznek tekinthető aeroszolminta tovább áramlik a CPC-be, ahol optikai módszer segítségével meghatározható az egyes tartományok számkoncentrációja. Ahhoz, hogy a CPC-ben az ultrafinom részecskék is megszámlálhatóvá váljanak, kondenzációval meg kell őket növesztetni. A mintaáram először a fűtött telítési szakaszon halad át, ahol a rezervoárban elhelyezett folyadék telített gőze található. Ezen a szakaszon a minta az adott gőzzel telítetté válik, majd a hűtött kondenzációs szakaszban végbemegy a gőznek a részecskékre való kondenzációja (14. ábra). Az általam alkalmazott műszer butanolt használ erre a célra, de elterjedt a víz használata is. A műszer mobilitás ekvivalens átmérő meghatározására alkalmas (Wiedensohler et al., 2012).

Méréseimhez Grimm 5400 SMPS+C rendszert használtam Vienna típusú M-DMA-val (Grimm Aerosol Technik GMBH), 44 intervallumra osztva az 5,5 – 350 nm-es mérettartományt.

2.9.3. Optikai részecskeszámláló (OPC)

Az optikai részecskeszámlálók (*Optical Particle Counter* – OPC) az egyes részecskékről szóródó fényt detektálják, mialatt az áthalad egy lézernyalábon. Ismert geometria és áramlási viszonyok mellett a szórt fény intenzitásából meghatározható a részecske optikai átmérője, méreteloszlása és az aeroszol teljes koncentrációja. A 15. ábrán látható az általam használt Grimm 1.109-es OPC sematikus rajza.



15. ábra: Optikai részecskeszámláló sematikus rajza

Ez a műszer 31 osztályba sorolva méri a $0,25 - 32\ \mu\text{m}$ közötti mérettartományba eső részecskéket.

Méréseimhez a Grimm Aerosol Technik GMBH speciális kiértékelő szoftverét (WRAS) használtam, amely elvégzi a két különböző mérési elvű műszer szinkronizációját, és a teljes $5,5\ \text{nm} - 32\ \mu\text{m}$ mérettartományt egy adatsorként kezeli.

3. Célkitűzések

A levegőminőség-védelem egyik legfontosabb aktuális feladata a különböző forrásokból származó aeroszol részecskék megkülönböztetése. Ezt az is alátámasztja, hogy a 1330/2011. (X. 12.) Kormányhatározat Intézkedési Programjának hat alprogramja közül az egyik a légköri aeroszol forrásának azonosítását célozza. A szakirodalomban számos forrásazonosító modell megtalálható, de ezek közül egy sem alkalmas a szennyezőforrás valós idejű meghatározására. Ahogy az a tudományos előzmények áttekintéséből is kiderült, bár sem az optikai abszorpciós együttható, sem a részecske méreteloszlás nem konzervatív jellemzője a légköri aeroszolnak, mindkettő információt hordoz a részecske eredetéről, előéletéről. E két fizikai paraméter nagy pontosságú, valós idejű mérése, valamint a köztük levő összefüggések részletes vizsgálata hozzájárulhat a részecske forrásának megismeréséhez.

A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportja 2003 óta folytat aeroszolvizelési kísérleteket. Ezen munkába csatlakoztam be 2006-ban diplomamunkásként. Korábbi eredményeink igazolták, hogy az általunk kifejlesztett négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolvizelő alkalmas a légköri aeroszol optikai abszorpciójának mérésére akár terepi körülmények között is (Ajtai et al., 2011). Laboratóriumi kísérleteinkkel azt is bizonyítottuk, hogy a műszer, köszönhetően kiemelkedően széles mérési hullámhossztartományának, képes a különböző kémiai összetételű szén-aeroszolk megkülönböztetésére (Ajtai et al., 2010 b).

Ezek alapján célul tűztem ki egy valós idejű, optikai elvű forrásazonosító eljárás alapjainak kidolgozását laboratóriumi és terepi körülmények között.

A kitűzött cél eléréséhez a következő részfeladatokat végeztem el:

- Különböző méretű, mesterségesen generált, pepszin aeroszol minták hullámhosszfüggő fajlagos abszorpciós együttható- és méreteloszlás spektrumainak meghatározása.
- A városi aeroszol két legfőbb antropogén forrásának (háztartási tüzelés és dízelüzemű közlekedés) egymáshoz viszonyított intenzitásának vizsgálata téli terepi mérés során.
- A légköri aeroszol vörösiszap-tartalmának laboratóriumi vizsgálata, hullámhosszfüggő optikai abszorpciós együtthatójának, elemösszetételének és méreteloszlásának meghatározása.
- A hullámhosszfüggő optikai abszorpciós együttható mérésének validálása standard aeroszolminta és a Mie-elmélet alkalmazásával.
- Légköri aeroszol optikai abszorpciós együtthatójának és méreteloszlásának vizsgálata speciális szennyezettségi körülmények között, a vörösiszap-tartalom valós idejű kimutatása.

4. Kísérleti eredmények és értékelésük

4.1. Különböző méretű, lézeres ablációval előállított pepszin részecskék optikai abszorpciójának vizsgálata

Kisméretű részecskék optikai abszorpciója három paramétertől függ leginkább, melyek az (a) alak, (b) méret és (c) kémiai összetétel. Ahhoz, hogy e három tulajdonság közül egynek a hatását vizsgálhassuk az optikai abszorpcióra, biztosítanunk kell, hogy a másik kettő a mérés ideje alatt változatlan marad. Méréstechnikai szempontból szintén előnyös, ha a vizsgált aeroszol tömegkoncentrációja megközelítőleg konstans a kísérlet során. Az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének Ablációs Kutatócsoportjával közösen elvégzett korábbi kísérletsorozatunkkal bizonyítottuk, hogy megfelelően előkészített szén céltárgy lézeres ablációjával (azaz nagy energiájú lézer impulzusokkal való részecske kiszakítása a tömbből) gömbbel jól közelíthető részecskék előállítása lehetséges (Ajtai et al., 2010 b). Ezek alapján vizsgálataim első lépéséhez, melynek célja azonos kémiai összetételű, ám eltérő méreteloszlású aeroszol minták hullámhosszfüggő optikai vizsgálata volt, ezt a mesterséges részecskekeltési módszert választottam (Hopp et al., 2012).

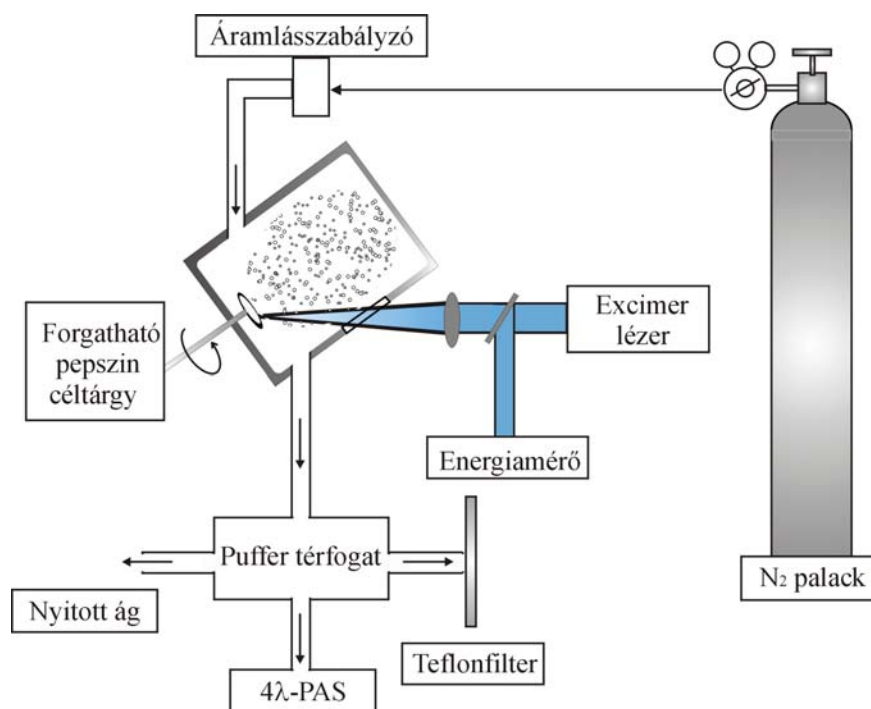
A lézeres ablációval előállított részecskék méretét és alakját számos paraméter befolyásolja. Tsuji és munkatársai azt vizsgálták, hogy a Nd:YAG lézer harmonikusainak (1064, 532 és 355 nm) használatával milyen méretű ezüst nanorészecskéket lehet előállítani. Kísérleteik során a lézer intenzitása 12 mJ/impulzus volt, az ablációt 30 percig végezték, és azt tapasztalták, hogy a generált részecskék átmérője mindhárom hullámhossz esetén 100 nm alatt volt. 1064 nm-es ablációs hullámhossz esetén a részecskék döntő részének átmérője nagyobb volt 30 nm-nél, 355 nm-es lézer használatakor pedig kisebb 10 nm-nél. 532 nm-es lézer használata esetén a részecskék átmérője e két mérettartomány közé esett (Tsuji et al., 2002). Kil és munkatársai szintén Nd:YAG lézert használtak kísérletsorozatukhoz, melyben az alapharmonikus impulzusenergiáját és fókuszfoltjának méretét változtatva vizsgálták az ablált ZrVFe részecskék méretét. Azt tapasztalták, hogy minél nagyobb energiasűrűséggel váltják ki az ablációt, annál kisebb lesz a részecskék átmérője. A generált részecskék mérete mellett azok kémiai összetételét is vizsgálták, és nem tapasztaltak lényeges eltérést a különböző energiasűrűséggel előállított minták között (Kil et al., 2005).

Kísérleteimhez az Ablációs Kutatócsoport által már korábban vizsgált pepszin mintát választottam. Kecskeméti és munkatársai az általam is használt pepszin mintából különböző energiasűrűséggel előállított vékonyrétegek biológiai aktivitását vizsgálták. Eredményeik azt mutatták, hogy 0,38 és 1,22 J/cm² értékek között az ablált részecskék megtartották biológiai aktivitásukat (azaz kémiai összetételüket is), míg ez értékek alatt és felett elvesztették azt (Kecskeméti et al., 2005).

4.1.1. Kísérleti elrendezés

A kísérletek során alkalmazott céltárgy egy pepszinporból (FLUKA Chemika) Graseby Specac 15011 hidraulikus tömörítőgéppel 245 MPa nyomással préselt pasztilla volt. Az ablációs fényforrás egy KrF excimer lézernyaláb volt ($\lambda=248$ nm, FWHM= 18 ns), amit egy kvarclencsével (f=20 cm) fókuszáltuk az ablációs kamrában elhelyezett forgatható céltárgyra. Az excimerlézer ismétlési frekvenciája 1 Hz, a megvilágított folt területe 0,02 cm² és az alkalmazott energiasűrűség értékek 440 és 660 mJ/cm² voltak. A generált részecskékből kvarchordozóra választottam le mintát pásztázó elektronmikroszkópos (*Scanning Electron Microscope* – SEM) felvételekhez.

A lézeres ablációval generált pepszin részecskék optikai abszorpciós együtthatóját a 2.9.1. alfejezetben bemutatott, saját fejlesztésű négy-hullámhosszú fotoakusztikus spektrométerrel (4 λ -PAS) határoztam meg. A műszer négy hullámhosszon, 1064, 532, 355, 266 nm-en párhuzamosan méri a minta optikai abszorpcióját fotoakusztikus jelkeltéssel. Az alkalmazott teljesítmények 8 mW 266 nm-en, 15 mW 355 nm-en, 80 mW 532 nm-en és 360 mW 1064 nm-en voltak. A kísérleti elrendezés a 16. ábrán látható.

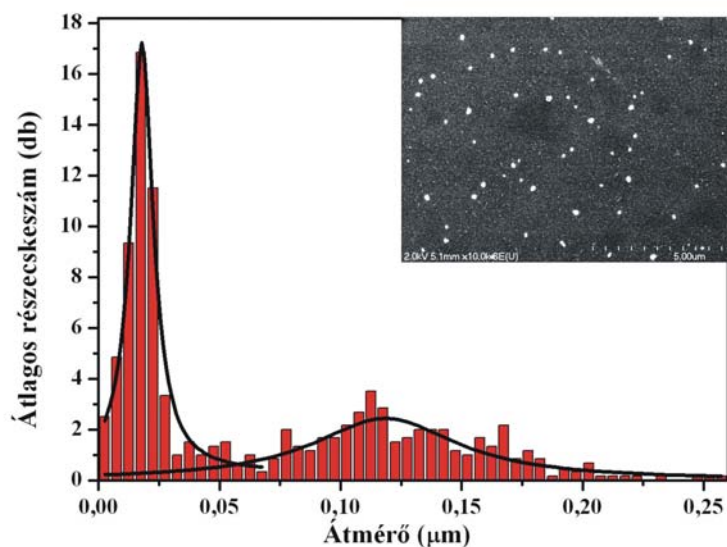


16. ábra: Az ablációs kísérletek során alkalmazott kísérleti elrendezés sematikus rajza

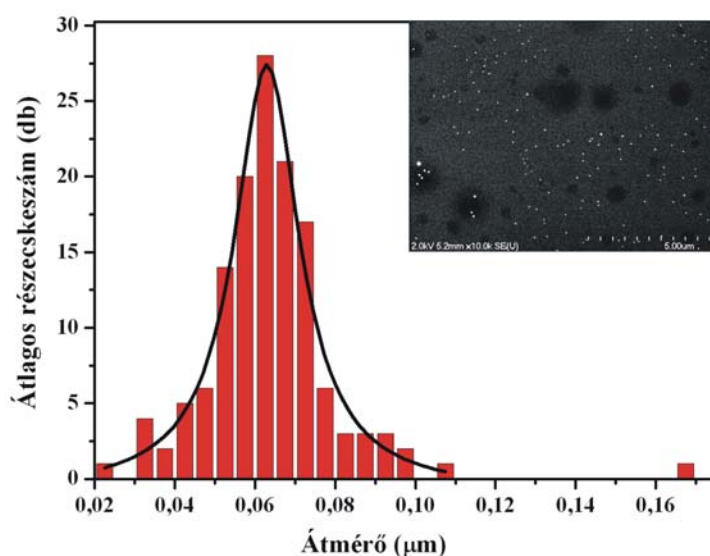
4.1.2. Kísérleti eredmények

Méreteloszlás

Mivel a részecskék spektrális tulajdonságait a méretük és alakjuk egyaránt befolyásolja, először a kvarchordozóra leválasztott minták geometriai paramétereit, úgymint szám szerinti medián átmérő (*Count Median Diameter – CMD*), alakfaktor (*shape factor – χ*) és geometriai standard deviáció (*GSD*) határoztam meg pásztázó elektronmikroszkópos felvétel (*Scanning Electron Microscope – SEM*, Hitachi S4700) használatával. Az alakfaktort az egyes részecskék legkisebb és legnagyobb átmérőjének arányából számítottam ki. A felvett SEM képek alapján az egyes mérettartományokban található részecskeszámot *Scion Image* szoftver segítségével számítottam ki, majd a kapott hisztogramokra normál eloszlású görbét illesztettem. Az 17-18. ábrákon láthatók a két különböző ablációs energiasűrűség mellett felvett SEM képek és a belőlük számolt méreteloszlás görbék.



17. ábra: 440 mJ/cm^2 energiaűrűséggel előállított pepszin részecskék SEM felvétele



18. ábra: 660 mJ/cm^2 energiaűrűséggel előállított pepszin részecskék SEM felvétele

Ahogy az az ábrákon is jól látszik, különböző méreteloszlás spektrum tartozik a különböző generáló energiasűrűség értékekhez. A 440 mJ/cm^2 energiasűrűséggel ablált pepszin részecskék szám szerinti méreteloszlása két módusú. Az ilyen típusú eloszlás görbére két külön normál eloszlásfüggvényt kell illeszteni, külön-külön CMD , χ és GSD értékekkel. A 660 mJ/cm^2 energiasűrűségű lézerrel előállított pepszin részecskék méreteloszlása azonban egy módusú. Az előállított részecskék mindkét esetben tömörek voltak, alakjuk gömbnek

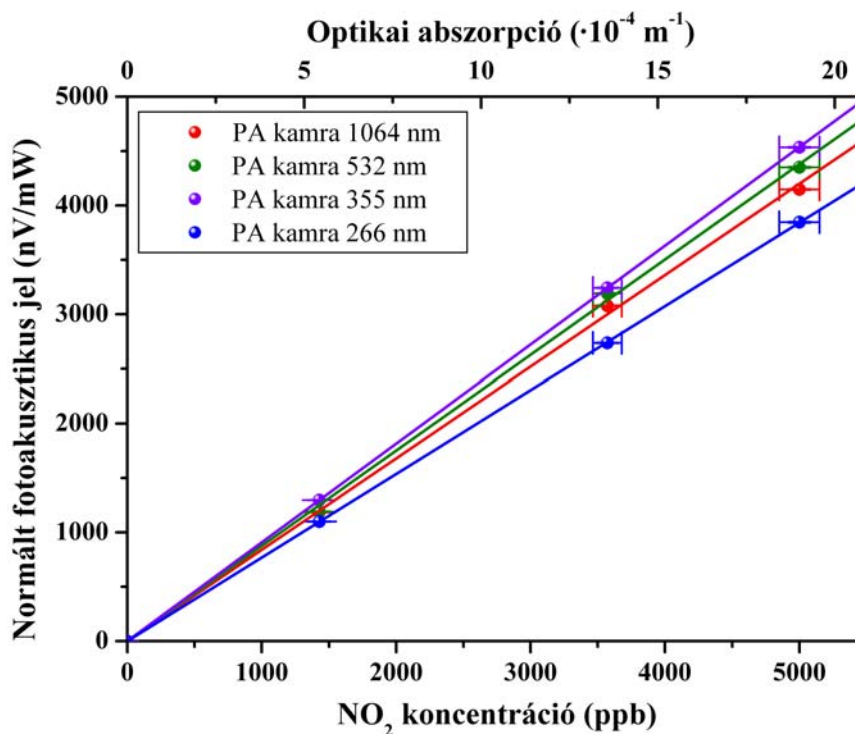
tekinthető, a meghatározott alakfaktorok mindhárom módusra egyhez közeli értéket adtak. Az ablált részecskékre jellemző geometriai paramétereket az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat: Az ablációval előállított pepszin részecskék jellemző méretparaméterei

	440 mJ/cm ²		660 mJ/cm ²
	módus 1	módus 2	
<i>CMD</i> (nm)	15	150	65
<i>GSD</i>	10	90	30
χ	0,92	0,85	0,79

A fajlagos optikai abszorpciós együttható (E_{absz}) hullámhosszfüggésének meghatározása

Az aeroszol mérés előtt gázfázisú kalibrációval meghatároztam a 4λ-PAS ún. kamrakonstans értékeit a négy mérőkamrára. A kalibrációt ismert keverési arányú és optikai abszorpciós együtthatójú NO₂-levegő keverékkel és 532 nm-es lézernyalábbal végeztem. A kalibrációs eljárás részletes leírása korábbi publikációnkban található (Ajtai et al., 2010 a).



19. ábra: A 4λ-PAS NO₂ kalibrációjának eredménye (pirossal jelölve az 1064 nm-en, zölddel az 532 nm-en, lilával a 355 nm-en és kékkkel a 266 nm-en mért fotoakusztikus jel)

Az 18. ábrán látható kalibrációs egyenesekből a kamrakonstansokat, amelyek megadják, hogy a fotoakusztikus rendszer mikrofonjeléből (nV) hogyan számítható ki az optikai abszorpció (m^{-1}) a következő egyenlet alapján számoltam ki:

$$K_{\text{kamra}} = \frac{m}{\alpha_{532\text{nm}}^{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{lézer}}} \left[\frac{\text{nV}}{\text{m}^{-1} \cdot \text{mW}} \right] \quad (32)$$

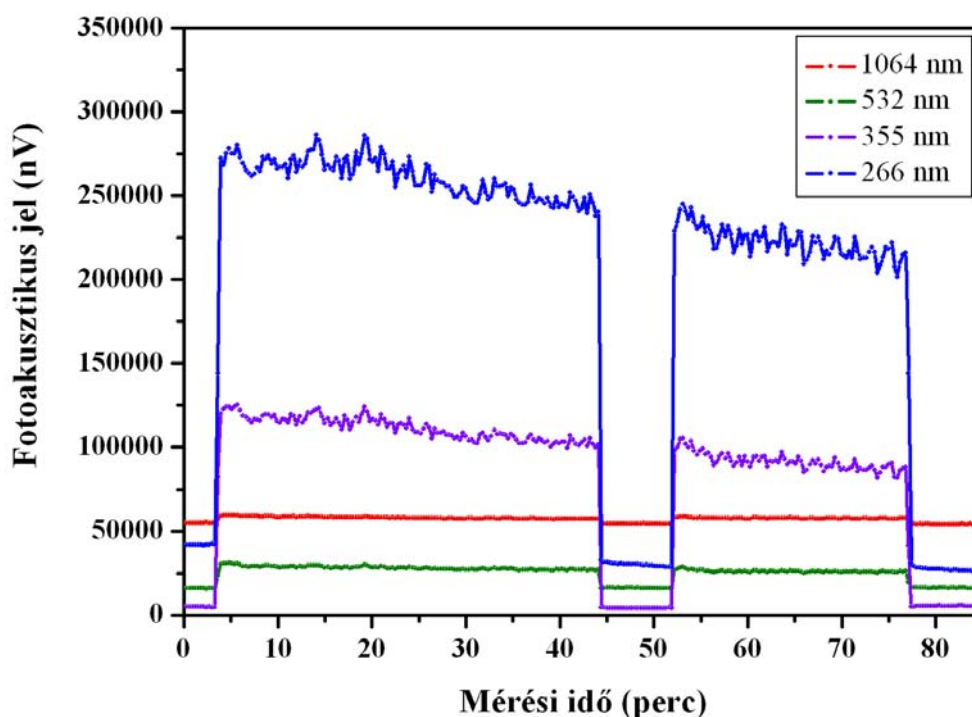
ahol m a kalibrációs egyenes meredeksége (nV/ppb), $\alpha_{532\text{nm}}^{\text{NO}_2}$ a NO_2 optikai abszorpciók együtthatója 532 nm-en ($3,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}/\text{ppb}$, Voigt et al., 2002), és $P_{\text{lézer}}$ a lézernyaláb teljesítménye. A kalibráció során meghatározott paramétereket a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat: 4λ-PAS kamrakonstansai

Hullámhossz (nm)	Kamrakonstans (nV/m ⁻¹ /mW)	Kimutatható legkisebb b_{absz} ($\cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$)
1064	$2,29 \cdot 10^6$	0,6
532	$2,5 \cdot 10^6$	2,13
355	$2,58 \cdot 10^6$	16,37
266	$2,17 \cdot 10^6$	20,54

A kísérletek során az excimer lézer besugárzásának hatására kilökődő pepszin részecskéket analitikai tisztaságú N_2 gázban (Messer) diszpergáltam, hogy elkerüljem a légkör oxigénmolekuláinak az excimerlézer hatására ózonná való átalakulását (melynek jelentős elnyelése van 266 nm-en, ezáltal jelenléte befolyásolná a mérés eredményét). A diszpergált pepszin részecskéket tartalmazó aeroszolfelhőt három részre osztottam; az egyik részét szabályozott térfogatárammal átvezettem a négy fotoakusztikus kamrán (összesen $1000 \text{ cm}^3/\text{perc}$), egy másik részét felfogtam üvegszálás filteren az utólagos tömegméréshez ($16670 \text{ cm}^3/\text{perc}$), a harmadik mintavételi-ág pedig nyitott volt, ezzel biztosítom a légköri nyomást a 4λ-PAS mérőkamráiban. A négy fotoakusztikus kamrában generált fotoakusztikus jelet a beépített elektronikai egység folyamatosan rögzítette. Ahogy azt a 2.9.1. alfejezetben ismertettem, a műszer programozott időközönként méri a részecskementes háttérgáz fotoakusztikus jelét is, melyet beépített részecskeszűrővel állít elő a mintaáramból. Az így meghatározott háttérjel magába foglalja az összes nem részecskefázisú komponens fotoakusztikus válaszát, így például a mérési hullámhosszon abszorpcióval rendelkező gázok vagy az optikai ablakok szennyeződésének abszorpciójából eredő jelet is. Mivel ezek a

hatások időben nem feltétlenül állandóak, az adatfeldolgozás során az utólagos háttérkorrekciót mindig az adott mérési ciklushoz tartozó háttérjel használatával hajtottam végre. A mérés teljes ideje alatt rögzítettem a lézer teljesítményeket a négy mérési hullámhosszon. Ez az eljárás tovább növeli a mérés megbízhatóságát, hiszen így a (30) egyenletbe mindig az aktuális teljesítmény érték helyettesíthető be. A mérés során rögzített, feldolgozatlan fotoakusztikus jelek az 20. ábrán láthatók.



20. ábra: Az ablációs kísérletek során rögzített, feldolgozatlan fotoakusztikus jel (pirossal jelölve az 1064 nm-en, zölddel az 532 nm-en, lilával a 355 nm-en és kékkel a 266 nm-en mért fotoakusztikus jel)

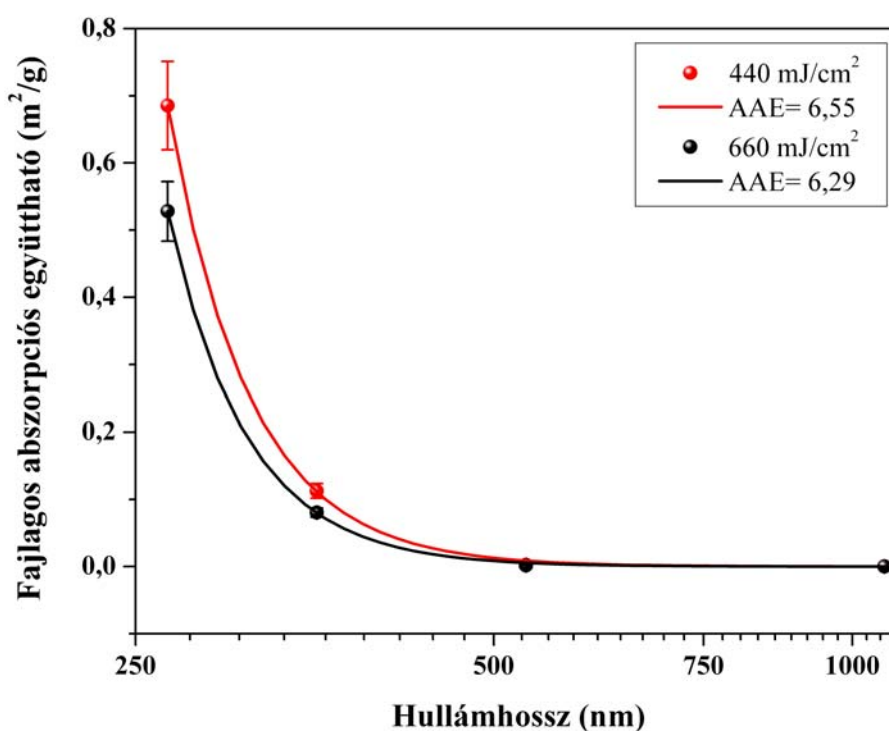
Ahogy az a 20. ábrán is látható a kísérlet során az előállított aeroszol tömegkoncentrációja lassú csökkenést mutatott (a 90 perces mérés során 20 % alatti), amely azzal magyarázható, hogy az egyre mélyülő ablációs gödörből kilökődő részecskék egyre nagyobb hányada ütközik a gödör falába. A lassú koncentrációcsökkenés hatását úgy küszöböltem ki az adatfeldolgozás során, hogy mind a háttér-, mind a mintamérés során felvett fotoakusztikus jeleket átlagoltam egy-egy mérési szakaszra. A mintajel átlagokból kivontam a hozzájuk tartozó háttérjel átlagokat. A háttér-korrigált fotoakusztikus jelből a kalibráció során meghatározott kamrakonstansok használatával kiszámítottam az optikai abszorpciós együtthatókat a négy különböző hullámhosszra. Ezeket az értékeket elosztva az üvegszálas filterekre vett minták méréséből meghatározott tömegkoncentráció-értékekkel,

megkaptam a fajlagos optikai abszorpciós együtthatókat. A két ablációs energiasűrűség mellett meghatározott értékeket a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat: Az ablációs kísérletek során mért és számított fajlagos és optikai abszorpciós együttható értékek

Hullámhossz (nm)	Optikai abszorpciós együttható b_{absz} ($\cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$)		Fajlagos abszorpciós együttható $E_{\text{absz}} (\text{m}^2/\text{g})$	
	440 mJ/cm ²	660 mJ/cm ²	440 mJ/cm ²	660 mJ/cm ²
1064	3,4	4,0	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$
532	32,05	39,28	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$
355	1452,25	1960,97	0,112	0,08
266	8853,4	12897,09	0,685	0,528

A meghatározott fajlagos abszorpciós együtthatók hullámhosszfüggését (AAE) hatványfüggvény illesztésével határoztam meg. A 4λ-PAS széles mérési hullámhossztartománya miatt a hullámhossz-tengelyen logaritmikus skálát alkalmaztam.



21. ábra: Különböző energiasűrűséggel generált pepszin aeroszol minták fajlagos abszorpciós együtthatója (pirossal jelölve a 440 mJ és feketével a 660 mJ energiasűrűséggel keltett részecskék jele)

Ahogy az a 21. ábrán is látszik, a különböző energiasűrűséggel generált (és ezáltal különböző méreteloszlású) aeroszol minták fajlagos optikai abszorpciós együtthatói és azok hullámhosszfüggése is eltérést mutat.

4.1.3. A részecskefelhő árnyékoló hatásának számítása az ablációs hullámhosszra vonatkozóan

Ahogy azt a 2.8. alfejezetben bemutattam, a fotoakusztikus spektroszkópia az egyetlen olyan módszer, amely képes aeroszol részecskék fajlagos abszorpciós együtthatójának meghatározására diszpergált fázisban, és ezáltal alkalmas az abláció során keltett részecskefelhő abszorpciójából származó árnyékoló hatásának meghatározására.

Lézeres abláció során gyakori eset, hogy a részecske kilökődés már a ns-os lézerimpulzus időtartama alatt megkezdődik, mikortól a létrejövő részecskefelhő optikai abszorpciója lényegesen csökkenti a céltárgyat elérő további fényintenzitást. Ezt a problémát több kutatócsoport is próbálta már modellezni, de a kialakuló gáz-részecske rendszer igen gyors időbeni változása miatt mindegyik leírás egyszerűsítésekre alapoz. Anisimov 1996-os analitikai modellje részletesen leírja a kialakuló részecskefelhő sűrű magjának háromdimenziós kiterjedését, de nem ad információt annak optikai tulajdonságairól (Anisimov et al., 1996). Pathak és munkatársai 2007-ben publikált modellje a nemlineáris Godunov (C. Hirsch, 1990) és a linearizált Roe (C.W. Shu, 1997) eljárás kombinációja. Ez a kombináció képes kezelni a nagy sebesség és nyomásértékeket, amelyek jellemzőek az abláció kezdeti szakaszában, és a visszaverődő nyomáshullámok közötti kölcsönhatást, és ezáltal a kialakuló részecskefelhő abszorpcióját is. A modellben használt kezdeti/határfelületi értékeket kísérletileg határozták meg szén ablációja során 532 nm-es, $1,2 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűségű lézer használatával (K. Pathak & A. Povitsky, 2007). Az első tudományos dolgozat, amelyben nem modellezett, hanem mért értékeket közölnek a szerzők a részecskefelhő optikai tulajdonságairól Nahen és Vogel cikke 2002-ből. Különböző puha biológiai minták (zselatin és bőr) ablációját vizsgálták Er:YAG lézer használatával. Schlieren-elrendezéssel kombinált lézeres stroboszkópos fényképezéssel alkottak képet a szilárd és gáz-halmazállapotú részecskeképződésről, valamint arról, hogy mekkora távolságot tesz meg a lézernyaláb a részecskefelhőben. A felhő transzmisszióját egy második Er:YAG lézernyalábbal határozták meg. Azt tapasztalták, hogy az árnyékoló hatás elhanyagolható, amíg a felhő csak gőzből épül fel, de amikor megjelennek a szilárd részecskék is, akár 25 –

50 %-ot is elérhet a lézer intenzitásának csökkenése. Ezekből az eredményekből egyértelműen látszik, hogy a részecskefelhő árnyékoló hatását be kell építeni az ablációt leíró modellekbe, és kemény anyagokra is meg kell vizsgálni.

Fajlagos abszorpciók együttható kiszámítása az ablációs hullámhosszra vonatkozóan

A pepszin aeroszol előzőekben meghatározott fajlagos abszorpciók együttható és AAE értékeiből (22) egyenlet használatával kiszámítottam az aeroszol mintáknak az ablációs hullámhosszra vonatkozó abszorpciók együtthatóját.

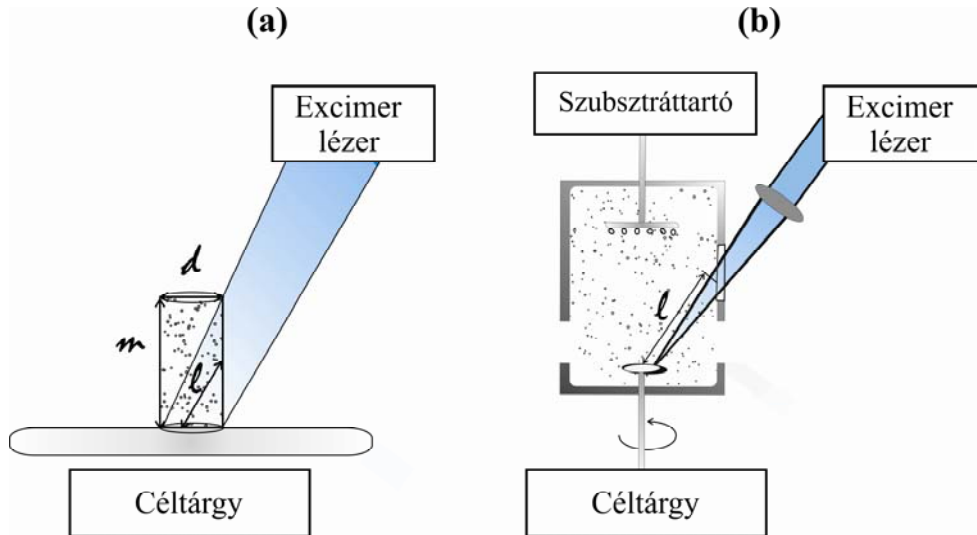
$$E_{absz}^{248nm} = \frac{E_{absz}^{266nm}}{\left(\frac{266}{248}\right)^{-AAE}}, \quad (33)$$

ahol E_{absz}^{266nm} a pepszin aeroszol kísérletileg meghatározott fajlagos abszorpciók együtthatója 266 nm-en, AAE pedig a 21. ábrán látható hatványfüggvény kitevője. A számított fajlagos abszorpciók együtthatók $1,0063 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódtak $440 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, és $0,834 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak $660 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ablációs energiasűrűség mellett.

Az abláció során kialakuló részecskefelhő kialakulási mechanizmusának közelítő leírása

A kísérletileg meghatározott fajlagos abszorpciók együtthatóiból kiszámítható, hogy az abláció során kilökődő részecskefelhő mennyi energiát nyel el az ablációs kamrában mielőtt a lézernyaláb adott része a céltárgyat elérné. Számításaimban, két időben egymást követő esetet különböztettem meg (22. ábra):

- a. a lézerimpulzus elejének hatására egy sűrű részecskefelhő jön létre ahhoz a ponthoz közel, ahol az impulzus elérte a céltárgyat;
- b. a lézerimpulzus hatására létrejövő részecskefelhő már egyenletesen eloszlik az ablációs kamrában.



22. ábra: A részecskefelhő árnyékoló hatásának kiszámításához alkalmazott két közelítés sematikus rajza; (a) koncentrált részecskefelhő, (b) egyenletes eloszlás

Az abláció által kivájt gödör térfogatát ($V_{\text{gödör}}$) meghatároztam mindkét ablációs energiasűrűségre. A pepszin céltárgy sűrűségének (ρ_{pepszin}), és az ablációs impulzusok (n_{impulzus}) számának ismeretében meghatároztam az egy impulzus által kilökött térfogat (és ebből tömeg) mennyiségét (m_1):

$$m_1 = \frac{V_{\text{gödör}} \cdot \rho_{\text{pepszin}}}{n_{\text{impulzus}}} \quad (34)$$

Az értékek $9,23 \cdot 10^{-8}$ g-nak (440 mJ/cm^2) és $27,01 \cdot 10^{-8}$ g-nak (660 mJ/cm^2) adódtak. Felhasználva a tömeg és az ablációs hullámhosszra vonatkozó fajlagos abszorpciós együttható értékeket, a részecskefelhő valódi árnyékolóhatását a Lambert–Beer-törvénnyel számoltam ki.

$$I = I_0 \cdot e^{\sigma_{\text{abs}} \cdot c \cdot l}, \quad (35)$$

ahol I_0 a bejövő intenzitás, σ_{abs} a fajlagos abszorpciós együttható, c a tömegkoncentráció, l az úthossz a részecskefelhőn belül és I a megmaradó fényintenzitás. A 22. ábra *a* és *b* részén bemutatott két esetre az egy impulzus által létrehozott pepszin aeroszol tömegkoncentrációt úgy határoztam meg, hogy a kiszámított m_1 értékeket elosztottam a részecskefelhő becsült térfogatával. Az első esetben a kialakuló részecskefelhőt egy hengernek tekintettem, aminek alapja a lézernyaláb által megvilágított ellipszis, magassága pedig az 22/a ábrán m -mel jelölt távolság. A második esetben úgy tekintettem, hogy az ablációs kamra teljes térfogatát egyenletesen töltik ki a részecskék. A két meghatározott térfogat rendre $4,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ és $3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. A részecskefelhőben megtett úthossznak az első esetben a 22/a ábrán l -lel

jelölt úthosszt, azaz a henger félmagasságának és kivilágított terület közepének távolságát, a második esetben a pepszin pasztillának és a lézernyaláb belépő ablakon való áthaladásának a távolságát tekintettem (22/b ábra). Ezen adatok felhasználásával kiszámítottam az ablációs lézer energiasűrűségének abszolút és relatív csökkenését, amit a részecskefelhőn való áthaladása okozhat a fent vázolt két esetben, és a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat: A részecskefelhő becsült árnyékoló hatása az általam használt két ablációs energiasűrűség mellett

E_0 (mJ/cm ²)	440		660	
	felhő	Kamra	felhő	kamra
m_1 (g)	$9,23 \cdot 10^{-8}$	$9,23 \cdot 10^{-8}$	$27,01 \cdot 10^{-8}$	$27,01 \cdot 10^{-8}$
c (g/m ³)	19,64	$2,94 \cdot 10^{-4}$	57,47	$8,6 \cdot 10^{-4}$
l (m)	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,11	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,11
E_{abs} (m ² /g)	1,063	1,063	0,834	0,834
ΔF (mJ/cm ²)	13,71	$1,9 \cdot 10^{-3}$	47,42	$6,7 \cdot 10^{-3}$
ΔF_{rel} (%)	3,1	$4 \cdot 10^{-5}$	7,2	10^{-3}

Az első esetben, amikor a részecskefelhő a céltárgyhoz közel koncentrálódik (22/a ábra), lényegesen nagyobb a kilökődő pepszin részecskék árnyékoló hatása, mint a második esetben, és így nagymértékben befolyásolhatják az abláció folyamatát. Ebben az esetben az energiacsökkenés akár több százalék is lehet (a bejövő fényintenzitástól függően). Amikor a képződő részecskefelhő már egyenletesen kitölti az ablációs kamra térfogatát (22/b ábra), a felhő árnyékoló hatása elhanyagolható ($\Delta F_{\text{rel}} \ll 1$ %) két egymást követő impulzus között. A 22. ábra *a* és *b* részén bemutatott két részecskefelhő képződési mechanizmus a két szélsőséges eset. A kísérleteim során kialakult részecskefelhő tömegkoncentrációja feltehetően a 4. táblázat 2. sorának (adott ablációs energiasűrűségekre vonatkozó) értékei között volt. A (35) egyenletet alkalmazva, meghatározható, hogy az árnyékoló hatás a kialakuló részecskefelhő mely tömegkoncentráció értékénél éri el a már nem elhanyagolhatónak tekinthető 1 %-os értéket. Számításaim alapján ez az érték 5,91 g/m³-nek adódott 440 mJ/cm² és 7,52 g/m³-nek 660 mJ/cm² ablációs energiasűrűség mellett.

Ez a számítás egy felsőbecslés, hiszen azt feltételeztem, hogy a teljes ablált térfogat részecskékké alakul és hogy a teljes ablációs nyaláb áthalad a részecskefelhőn. A valós

abszorpció a kiszámított értékeknél alacsonyabb, de bizonyos esetben elérheti akár a 10 %-ot is, ami már jelentős lehet.

4.1.4. Eredmények tézispontszerű megfogalmazása

1. Lézeres ablációval keltett hasonló alakú, ám eltérő méreteloszlású pepszin részecskék fajlagos abszorpciós együtthatóját határoztam meg a négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő-műszeren alapuló mérésekkel. A különböző méretű részecskék fajlagos abszorpciós együtthatói, valamint azok hullámhosszfüggése is szignifikáns eltérést mutat a vizsgált mérettartományon, amely eltérések oka magyarázatom szerint az optikai abszorpció részecskeméret függése.

2. A fotoakusztikus mérések eredményeire alapozva meghatároztam a pepszin céltárgy lézeres ablációja során létrehozott részecskefelhő optikai abszorpciójából adódó árnyékoló hatását két szélsőséges esetet feltételezve. Számításaim szerint az első esetben, amikor a részecskekeltő lézerimpulzus időtartama alatti árnyékoló hatást vizsgáltam, azaz amikor még egy koncentrált felhő formájában helyezkednek el a részecskék közvetlenül a céltárgy felszíne felett, a céltárgyat elérő lézernyaláb (azaz a lézerimpulzus időben később érkező részének) intenzitáscsökkenése akár a 10 % értéket is elérheti. A másik esetben azonban, amikor a részecskefelhő már homogén módon tölti ki az ablációs kamra térfogatát, az árnyékoló hatás elhanyagolható. Az abláció által keltett aeroszol részecskék tömegkoncentrációja, amely mellett a kialakuló részecskefelhő árnyékoló hatását már figyelembe kell venni (azaz a bemenő teljesítménysűrűség 1 %-kal csökken) 5,91 illetve 7,52 g/m³-nek adódott 440 mJ/cm² illetve 660 mJ/cm² ablációs energiasűrűség mellett.

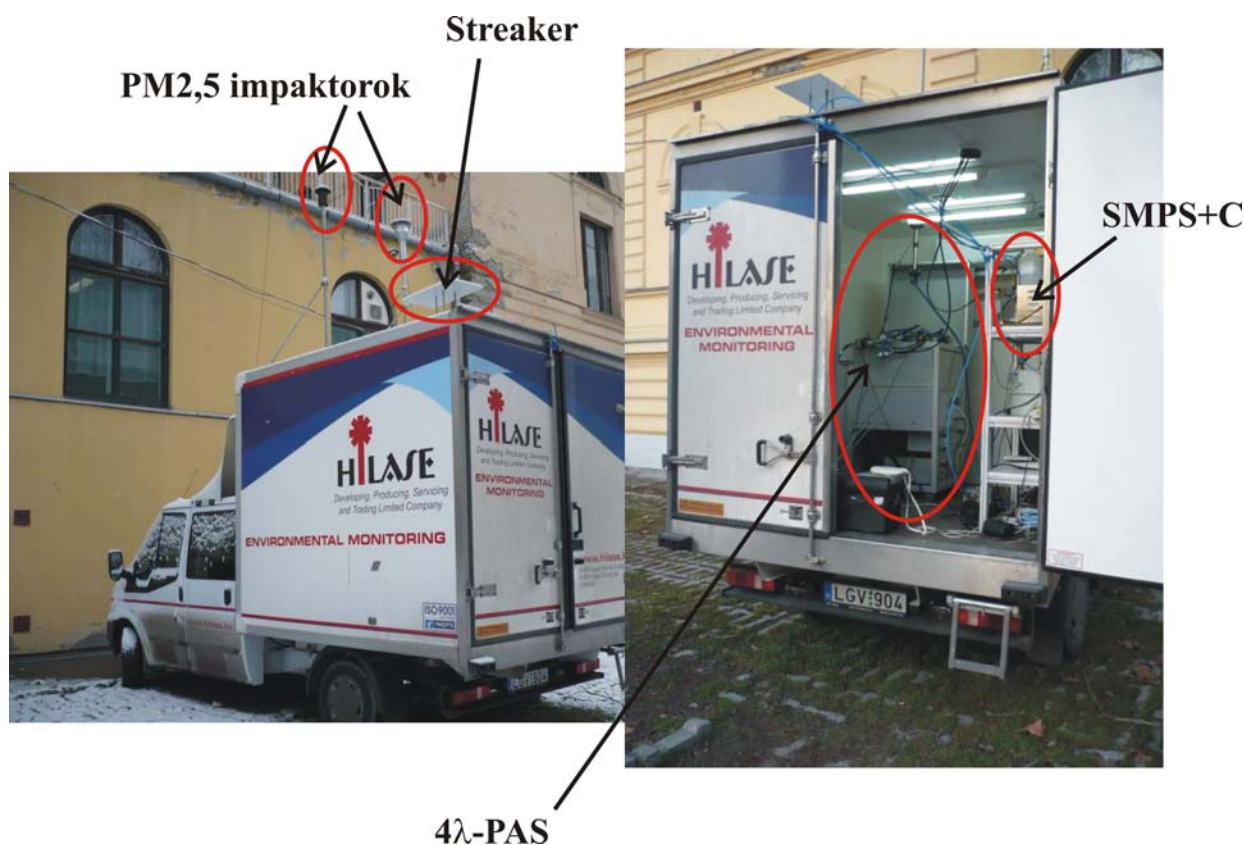
4.2. Városi aeroszol főbb antropogén forrásokból származó összetevőinek vizsgálata téli, terepi körülmények között

Ahogy az az irodalmi áttekintésből is kiderült a levegőminőség-védelem egyik legfontosabb aktuális feladata a különböző forrásokból származó aeroszol részecskék megkülönböztetése. Káros egészségügyi hatásaik miatt kiemelkedően fontos a széntartalmú aeroszol részecskék két frakciójának – BC és BrC – elkülönítése. A BC domináns kibocsátója a dízelüzemű közlekedés, a BrC-é pedig a háztartási tüzelés.

A Központi Statisztikai Hivatal adatai szerint a magyar nagyvárosok közül Szegeden a legalacsonyabb a távfűtés aránya az egyedi fűtéstípusokhoz (pl. cserépkályha) képest (KSH, 2007), így jellemzőnek tekinthetjük a biomassza-égetéssel való háztartási fűtést. Mérésem idején még a Kossuth Lajos sugárúton keresztül vezetett az extrém erős átmenő nemzetközi forgalom Románia és Szerbia felé (~ 3000 kamion/nap az ATV-KTVF állomása előtt), ami igen nagymértékű dízelkorom kibocsátással járt. Ezek alapján elmondható, hogy Szegeden, télen a két domináns antropogén, a látható hullámhossztartományban jelentős optikai abszorpcióval rendelkező részecskeforrás a háztartási tüzelés és az elsősorban dízelüzemű közlekedés. Munkám során e két forrás egymáshoz viszonyított arányának változását vizsgáltam (Ajtai et al., 2012).

4.2.1. Mérési helyszín és műszerek

Az alfejezetben bemutatott méréseket 2011. január 12. és 26. között végeztem Szeged belvárosában, a Kossuth Lajos sugárúton, az Alsó-Tisza-vidéki Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség (ATV-KTVF) automata mérőállomása mellett. Az ATV-KTVF a területen folyamatosan méri többek között légszennyező-gázok koncentrációját – melyek közül én a NO_x és CO adatokat használtam – és a meteorológiai paramétereket. Az általam használt műszerek a Hilase Kft. hőmérséklet- és páratartalom stabilizált mobil mérőállomásába voltak telepítve a kampány során. A műszerek PM_{2,5}-es impaktorok (ütköztetési mintavevő) használatával vettek mintát (23. ábra).



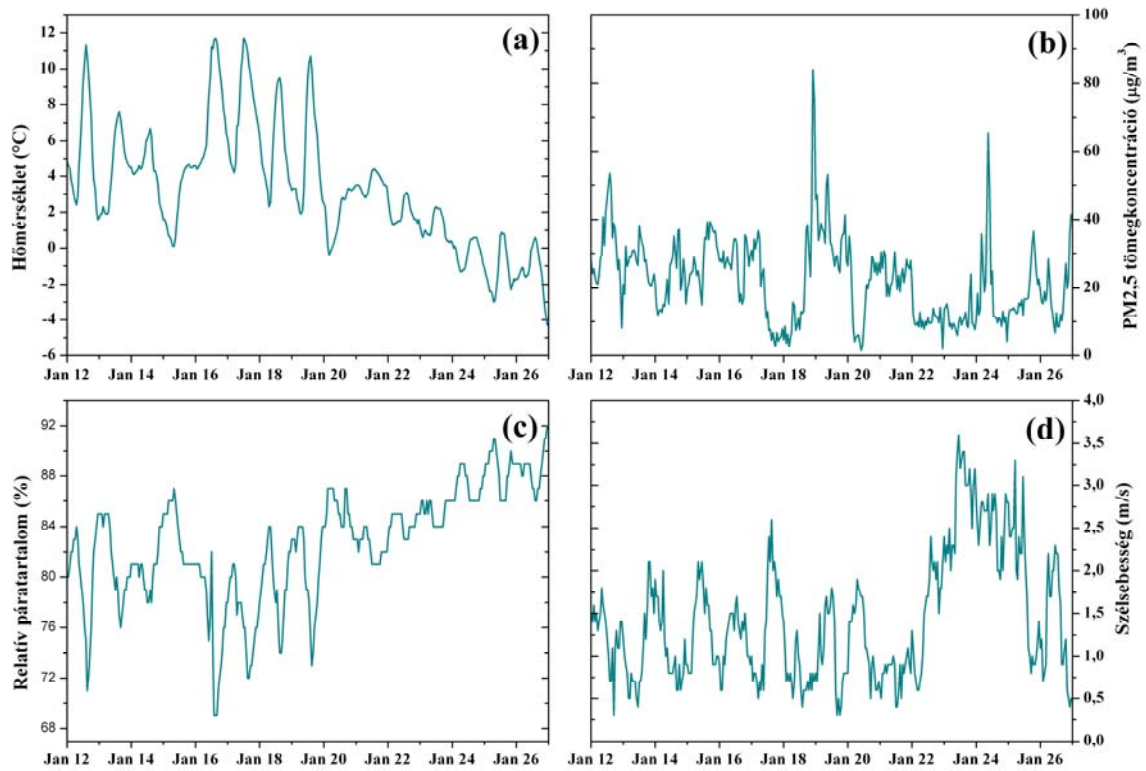
23. ábra: A terepi mérések során használt mobil mérőállomás és műszerek

A méréseket a dolgozatom 2.9. alfejezetében bemutatott 4λ-PAS és SMPS+C műszerekkel végeztem. Egy speciális kétszintes mintavevővel (PIXE *streaker*) 3 órás mintát vettem későbbi PIXE (*Particle induced X-ray emission*) elemanalízishez, amely vizsgálatot a Magyar Tudományos Akadémia debreceni Atommagkutató Intézetének (ATOMKI) munkatársai végeztek el (Dr. Kertész Zsófia és Török Zsófia).

4.2.2. Mérési eredmények

Meteorológia

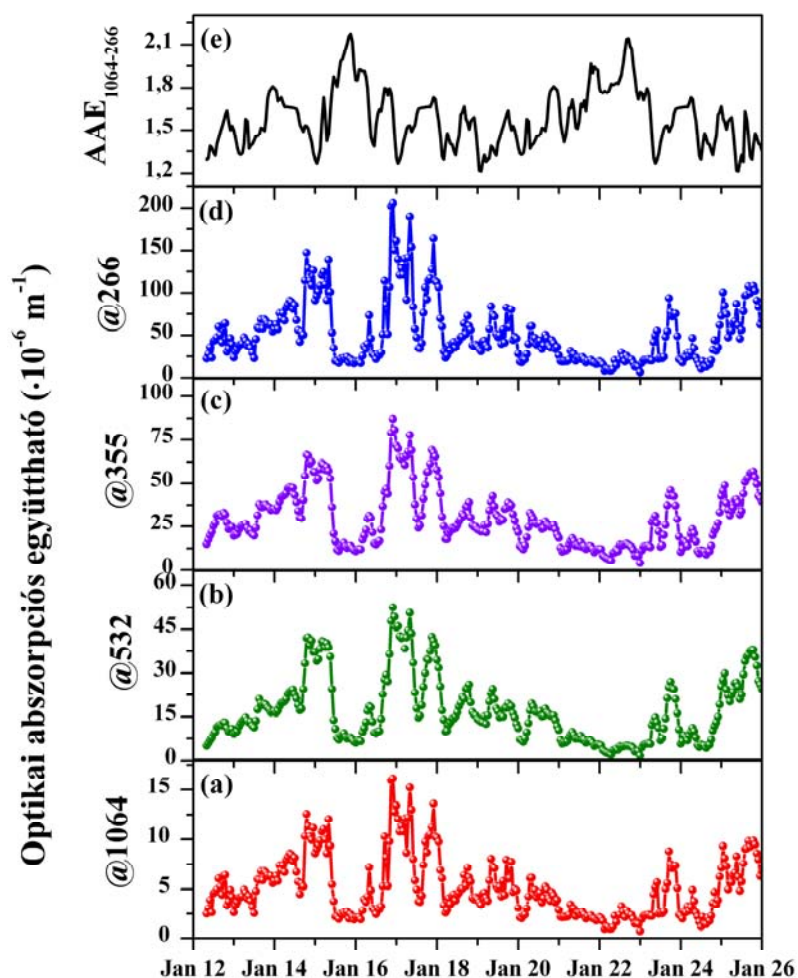
A mérés ideje alatt az átlaghőmérséklet $3,3 \pm 3,39^\circ\text{C}$, a relatív páratartalom $82,6 \pm 4,43\%$ és a szélsebesség $1,42 \pm 0,73\text{ m/s}$ volt. A mérés során nem volt számottevő csapadék. A PM_{2,5} átlag tömegkoncentrációja $22,0511,93\text{ }\mu\text{g/m}^3$ (24. ábra), a NO_x és CO keverési aránya pedig rendre $43,7 \pm 13\text{ ppb}$ és $634 \pm 60\text{ ppb}$ volt.



24. ábra: Az ATV-KTVF mérési adatai a 2011-es kampány ideje alatt; (a) hőmérséklet, (b) PM2,5 tömegkoncentráció, (c) relatív páratartalom és (d) szélsebesség

Aeroszol optikai abszorpciós együttható (b_{absz})

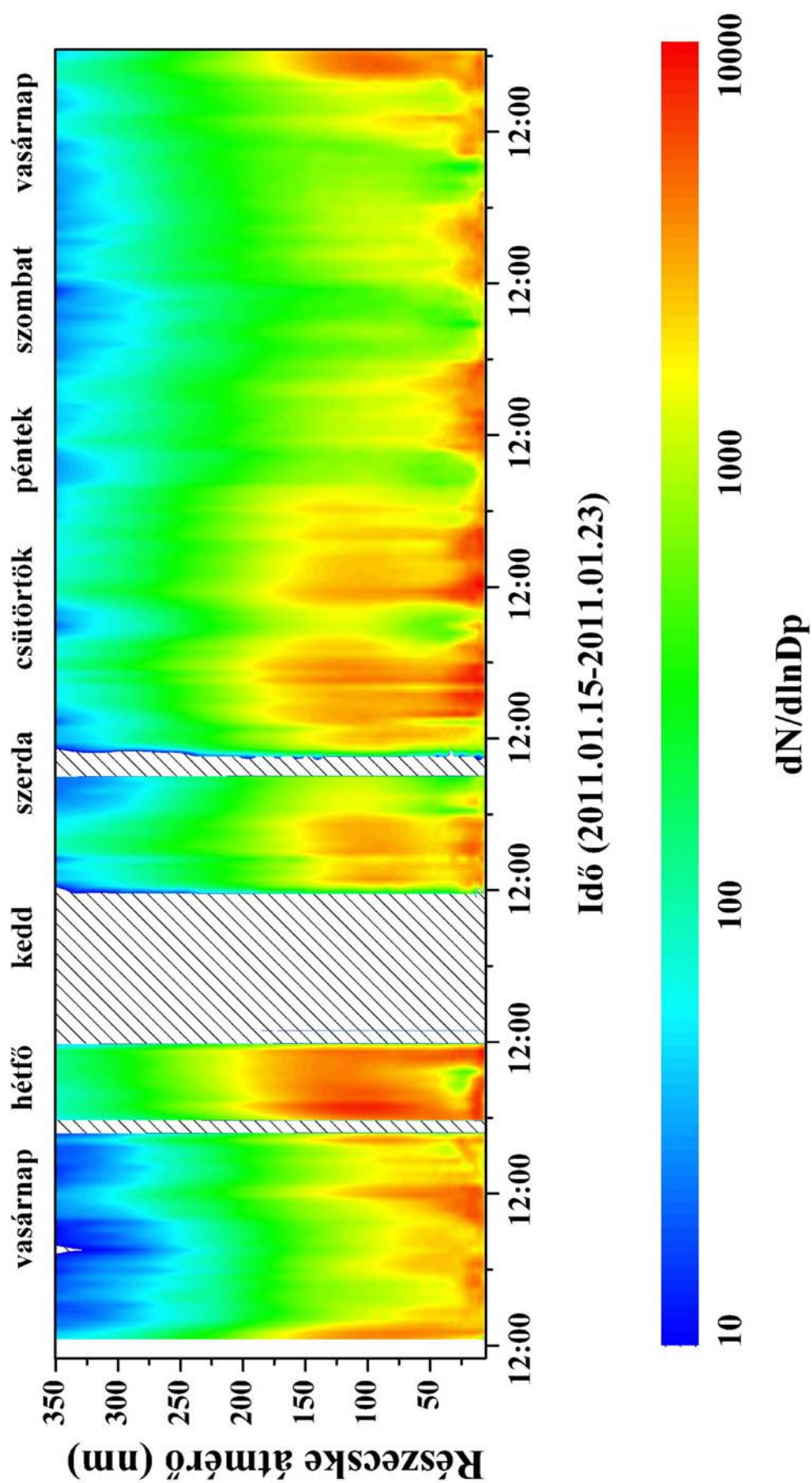
A 4 λ -PAS által mért abszorpciós együttható értékek valamint a PAS teljes mérési tartományára illesztett AAE időbeni változása látható a 25. ábrán egyórás időfelbontással.



25. ábra: A négy hullámhosszon mért optikai abszorpciós együtthatók (a – d) és a PAS teljes hullámhossztartományára számított AAE értékek (e) időbeni változása a 2011-es terepi mérés során

Darabszám szerinti részecskeméret eloszlás

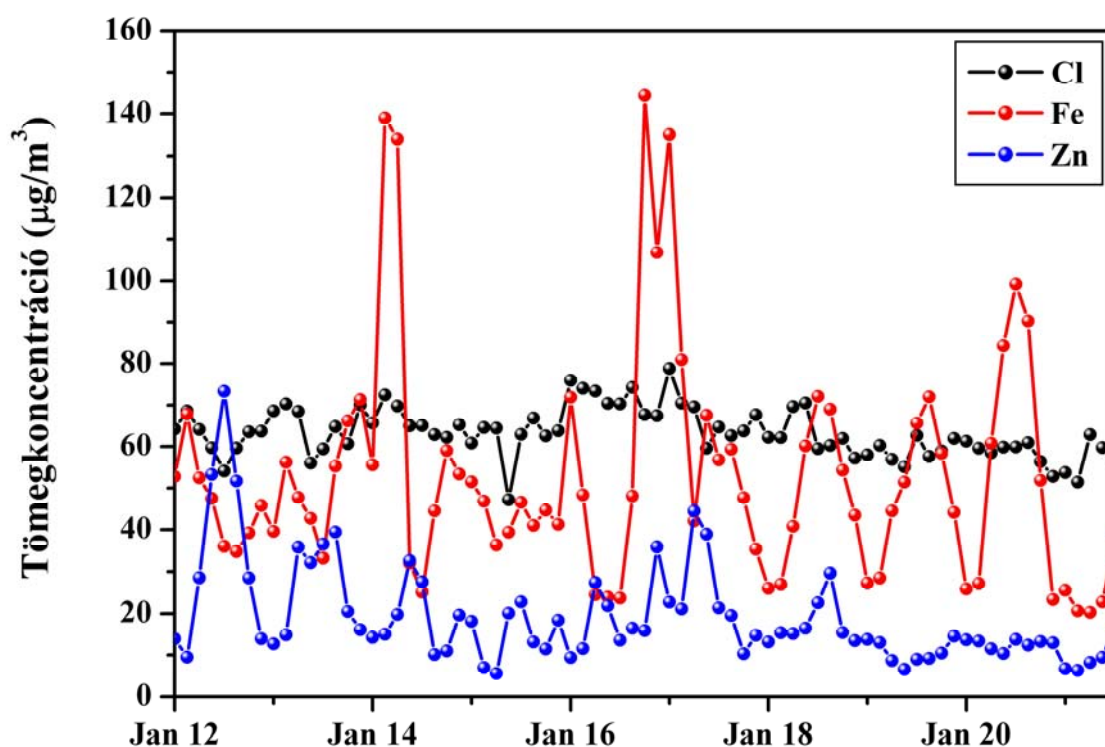
A 26 ábrán a méreteloszlás időbeni változása látható 14 nm – 350 nm tartományra.



26. ábra: A darabszám szerinti részecske méreteloszlás időbeni változása a 2011-es terepi mérés során

Kémiai összetétel

A *streakerrel* mintavételezett aeroszorból a következő elemek tömegkoncentrációja került mérésre: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, As, Br, Sr, Cd és Pb. A mintavételi időszakban az Al, V, Ni, As és Sr koncentráció a kimutathatósági határ alatt volt. Az azonosított elemek közül a szilícium, kén és kálium összhozzájárulása a teljes PIXE tömeghez átlagosan 83 % volt. A 27. ábrán a klór, vas és cink elemek tömegkoncentrációjának változása látható a kampány során háromórás időfelbontással.



27. ábra: PIXE módszerrel meghatározott Cl (feketével), Fe (pirossal) és Zn (késsel jelölve) tömegkoncentráció időbeni változása a 2011-es terepi mérés során

4.2.3. Mért értékek közötti összefüggések feltárása

Elemanalízis

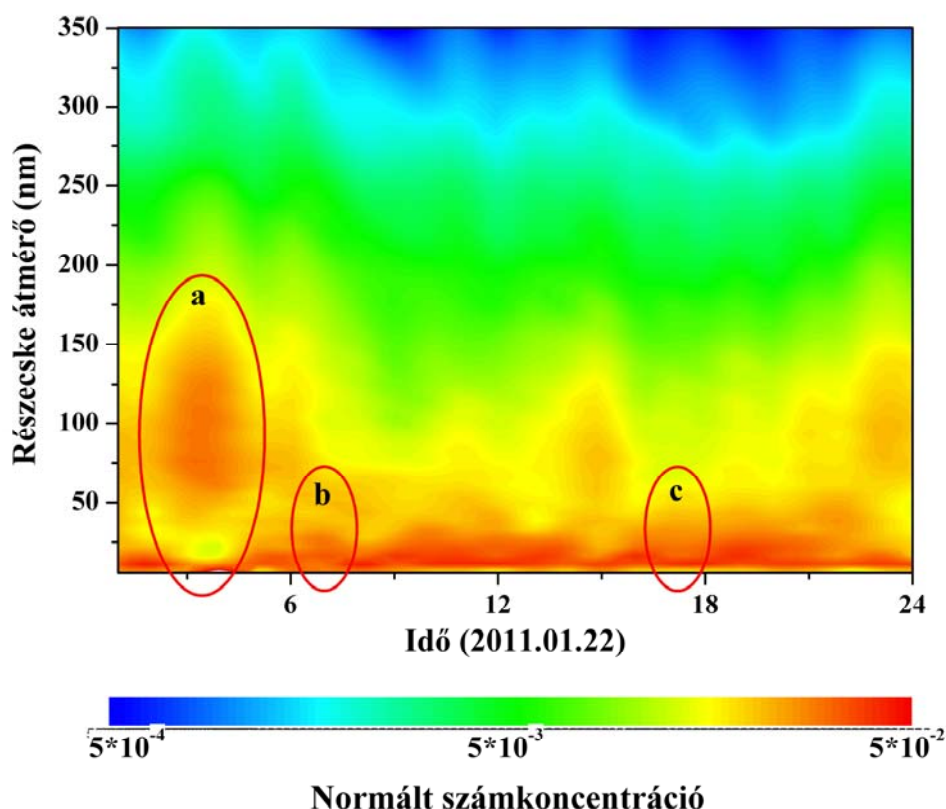
Mivel a Fe, Ca (Hedberg et al., 2002) és Si (Kertész et al., 2010) tipikus elemek az útporban, míg a K a faégetés indikátora (Hedberg et al., 2002), a továbbiakban ezeket az elemeket vizsgáltam.

Légszennyező gázok

Az ATV-KTVF által rutinszerűen monitorozott légszennyező komponensek közül azért a CO-t és a NO_x-ot választottam, mert mindkettő elsősorban tökéletlen égés során keletkezik és kerül a légkörbe. Kirchstetter és munkatársai bizonyították, hogy fosszilis energiahordozók magas hőmérsékletű, majdnem ideális égetésekor (pl. dízelmotor), nagyobb mennyiségű NO_x termelődik, mint tökéletlen égés (amilyen a háztartási tüzelés) során (Kirchstetter et al., 1999). Tökéletlen égés során nincs elegendő oxigén jelen ahhoz, hogy az üzemanyag széntartalma CO₂-dá oxidálódjon, ezért több CO termelődik (Johansson et al., 2004), ellentétben a magas hőmérsékletű, tökéletes égéssel, amikor nem termelődik CO.

Részecske méreteloszlás

A darabszám szerinti méreteloszlás vizsgálata során két karakterisztikus módot találtam.

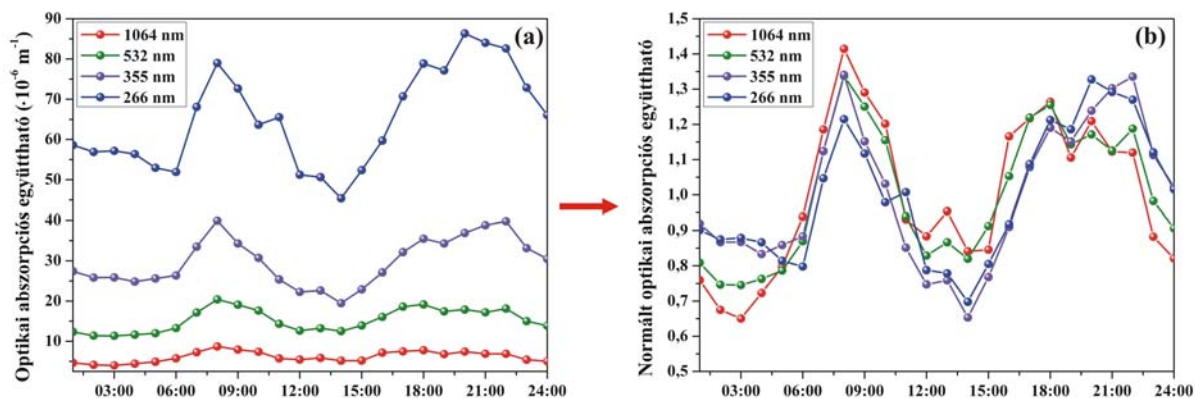


28. ábra: Össz-számkoncentrációval normált részecske méreteloszlás spektrum 2011. 01. 22-én, (a) 01:00 – 04:00, (b) 06:30 – 07:30 és (c) 16:30 – 17:30

Ez a két módus a nap minden szakaszában azonosítható, de egymáshoz viszonyított arányuk folyamatosan változik. A 28. ábrán Az össz-számkoncentrációval normált értékeket mutatom január 22-re. Ahogy az a 28. ábrán is látható a 100 nm-es módus 21:00 órától fokozatosan növekvő koncentrációt mutat. Az ábrán *a*-val jelölt – hajnali időszak – erős koncentrációnövekedés a megelőző intenzív kibocsátás és a téli éjszakákra jellemző hőmérsékleti inverzió közös hatásaként kialakuló szennyeződés-feldúsulással magyarázható. Az ábrán *b*-vel és *c*-vel jelölt – reggeli és esti csúcsforgalom – időszakban egyértelműen felerősödik a 20 nm körüli módus hozzájárulása a teljes koncentrációhoz. A 20 nm-es módus egyértelműen köthető a közlekedésből származó koromrészecskékhez (Virtanen et al., 2006), míg a 100 nm-es a háztartási fűtéshez (Wehner & Wiedensohler, 2003). A két azonosított módus szám szerinti medián átmérője (*CMD*) 20 és 100 nm (*CMD*20 és *CMD*100 a továbbiakban).

Átlagos napi ingadozások

A mérés során jelentős (akár két nagyságrendnyi) változást tapasztaltam a mért mennyiségekben, ami eredhet az emissziós forrás erősödéséből, de a meteorológiai paraméterek (pl. keveredési rétegvastagság) változásából is. Ahhoz hogy a mért paraméterek változásában valamilyen szisztematikus mintát azonosíthassak (ami a két forrás – háztartási tüzelés és dízelüzemű forgalom – egymáshoz képesti arányának változására utal), bevezettem az ún. átlagos napi ingadozást. Ehhez a mért értékeket a következő módon átlagoltam: (1) kiszámoltam minden adatsorra az óras átlagokat; (2) az egymást követő napok azonos órájához tartozó értékeket ismét átlagoltam. Így minden adatsorból 24 pontot kaptam. Mivel a hétvégi szakaszok adatai jelentős eltérést mutattak a hétköznapiakhoz képest, és külön statisztikai elemzéshez nem volt elég adat, azokat nem használtam az összefüggések meghatározásánál. A 4λ-PAS négy hullámhosszán mért b_{absz} értékek abszolút értéke közötti különbség akár egy nagyságrend is lehet, ezért az összehasonlításokhoz mindegyik b_{absz} adatsort normáltam a saját átlagával (29. ábra).

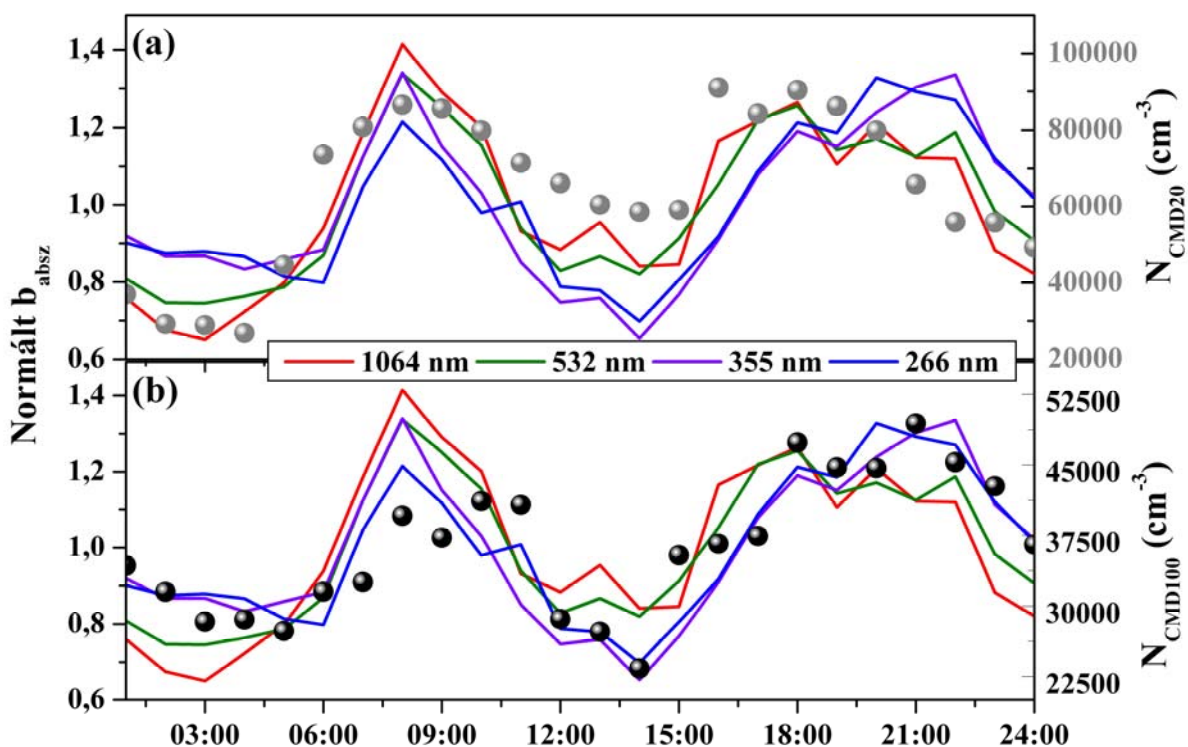


29. ábra: A b_{absz} értékek normálása; (a) átlagos napi ingadozás, (b) középértékkel normált értékek

Az adatfeldolgozás következő lépéseként hasonlóságot kerestem a normált b_{absz} és:

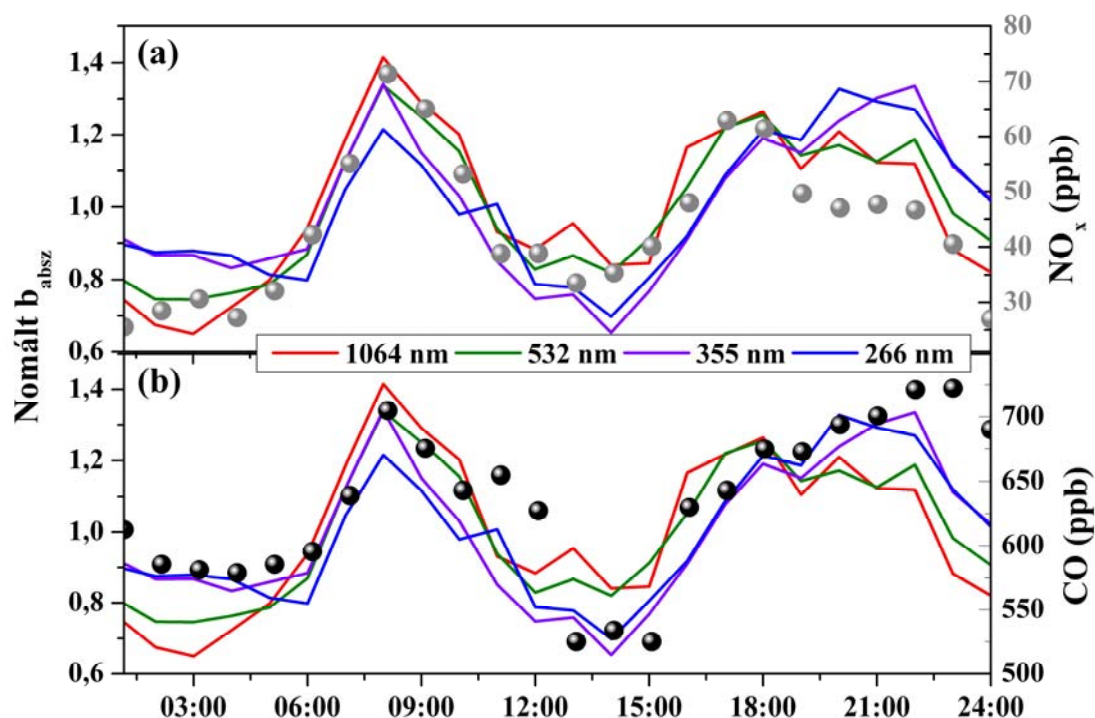
- méreteloszlás módus-számkoncentráció;
- CO és NO_x keverési arány;
- PIXE módszerrel meghatározott tömegkoncentráció értékek átlagos napi ingadozása között.

Ahogy az a 30. ábra *a* részén látható a CMD20 módus számkoncentrációjának napi menete jó egyezést mutat az 1064 és 532 nm-en mért b_{absz} normált átlagos napi ingadozásával. Reggel 7 és 9 óra között figyelhető meg az első csúcs, majd kisebb csökkenés, este 17 és 19 óra között egy az előzőhöz hasonló csúcs, majd drasztikus csökkenés. Ettől eltérő a 30. ábra *b* részén látható CMD100 módus számkoncentrációjának átlagos napi ingadozása. Bár a két csúcs megfigyelhető, de a kettő között (délben) sokkal nagyobb mértékű a csökkenés, éjszaka viszont lassú, fokozatos. Ez a napi menet erős hasonlóságot mutat a 355 és 266 nm-en mért b_{absz} normált átlagos napi ingadozásával.



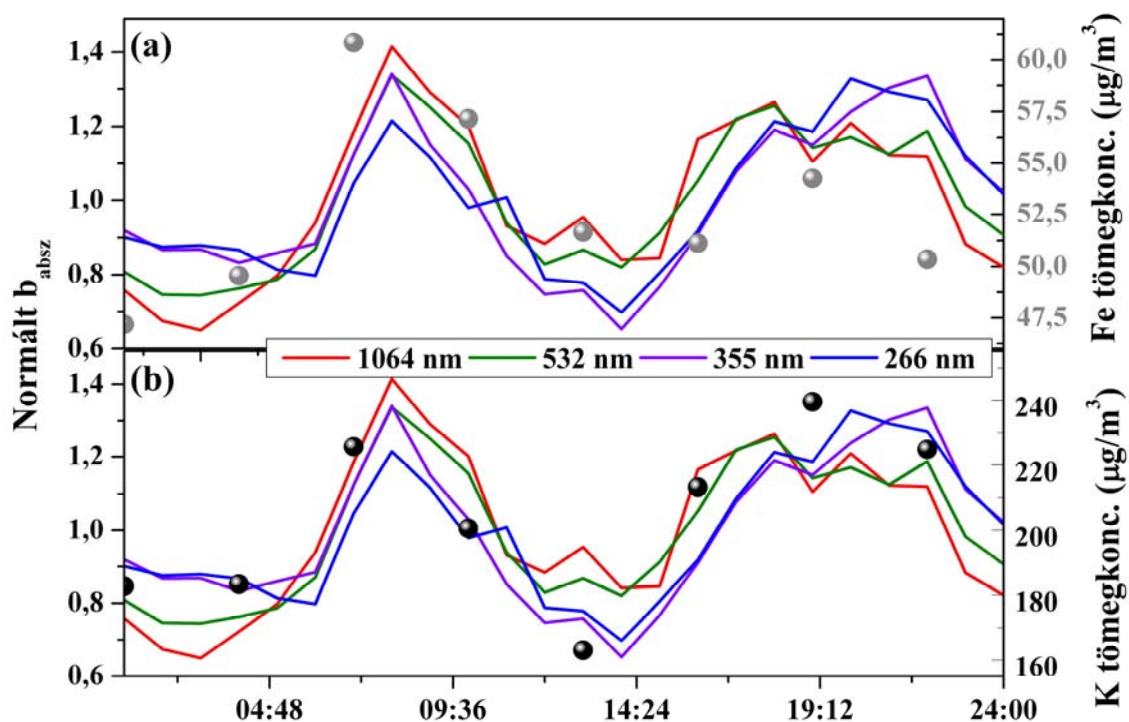
30. ábra: Az azonosított módusok (a) CMD20 (szürke szimbólum) és (b) CMD100 (fekete szimbólum) módus számkoncentrációjának és a négy hullámhosszon mért, normált b_{absz} értékek átlagos napi ingadozásának összehasonlítása; pirossal jelölve az 1064 nm-en, zölddel az 532 nm-en, lilával a 355 nm-en és késsel a 266 nm-en mért b_{absz} értékek

A 31. ábrán látható a normált b_{absz} és a vizsgált légszennyező gázok átlagos napi ingadozásának összehasonlítása. A 31. ábra *a* részén látható NO_x keverési arány, és 1064 és 532 nm-en mért b_{absz} normált értékei között ismét egyértelmű hasonlóság van. A NO_x keverési aránya a 19:00 órai csúcs után 24:00-re a maximális érték egyharmadára csökken. Igen eltérően változott a CO keverési aránya a nap folyamán. Ahogy az a 31. ábra *b* részén látható a CO koncentrációjának minimuma dél körül van, maximumai pedig reggel 08:00 és este 22:00 körül. A CO átlagos napi ingadozása jó egyezést mutatott a 355 és 266 nm-en mért b_{absz} normált értékeivel.



31. ábra: Légszennyezők (a) NO_x (szürke szimbólum) és (b) CO (fekete szimbólum) keverési arányának és a négy hullámhosszon mért, normált b_{absz} értékek átlagos napi ingadozásának összehasonlítása, pirossal jelölve az 1064 nm-en, zölddel az 532 nm-en, lilával a 355 nm-en és kékkel a 266 nm-en mért b_{absz} értékek

A *streaker*rel vett minták időfelbontása háromórás, ezért a fentebb leírt átlagolási módszerrel adatsoronként 8 pontot határoztam meg 24 helyett. A kiszámított átlagos napi ingadozások közül a vas (32/a ábra), szilícium és kalcium tömegkoncentrációja az 1064 és 532 nm-en mért b_{absz} értékekhez, a kálium tömegkoncentrációja pedig a 355 és 266 nm-en mért b_{absz} értékekhez illeszkedett (32/b ábra).



32. ábra: PIXE módszerrel vizsgált elemek (a) vas (szürke szimbólum) és (b) kálium (fekete szimbólum) tömegkoncentrációjának és a négy hullámhosszon mért, normált b_{absz} értékek átlagos napi ingadozásának összehasonlítása, pirossal jelölve az 1064 nm-en, zölddel az 532 nm-en, lilával a 355 nm-en és késsel a 266 nm-en mért b_{absz} értékek

Összefoglalva megállapítható, hogy a Si-, Fe-, Ca tömegkoncentrációja, NO_x keverési aránya, 20 nm-es módus számkoncentrációja valamint az 1064 és 532 nm-en mért b_{absz} napi menete erős hasonlóságot mutat, és megfelel a nagyvárosi forgalom ritmusának. A K tömegkoncentrációja, CO keverési aránya, 100 nm-es módus számkoncentrációja valamint az 355 és 266 nm-en mért b_{absz} napi menete az előzőektől eltérő; egymással jó egyezést mutat.

Korrelációk

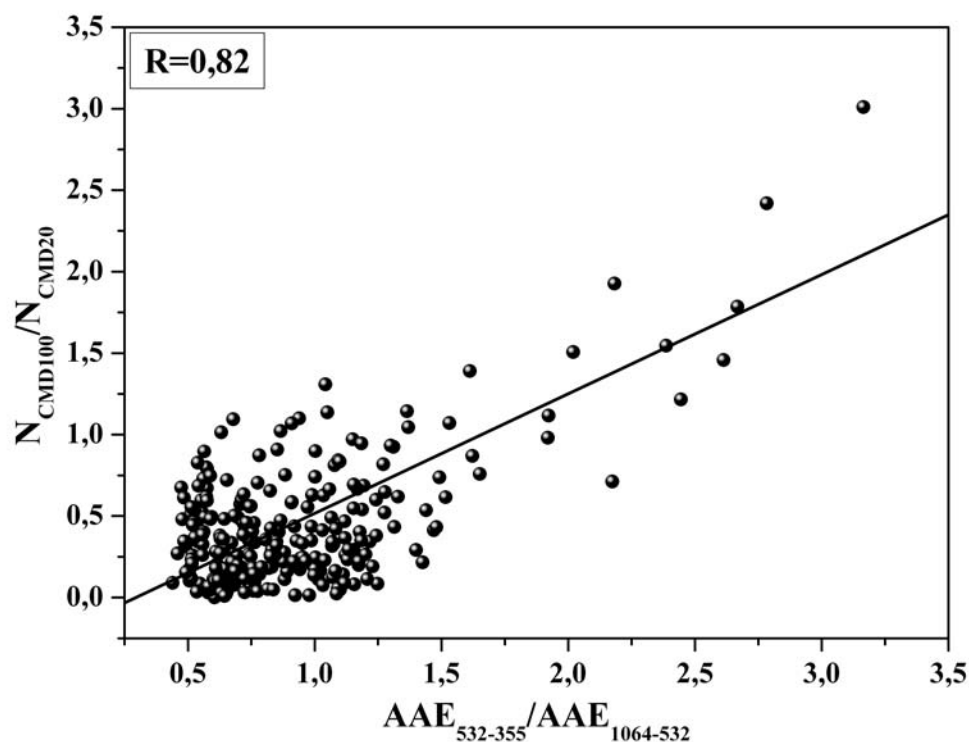
Ahhoz, hogy a mért értékekből a két forrás egymáshoz viszonyított intenzitásáról kapjunk információt, aránypárokat kell tovább vizsgálnunk. Mivel az optikai abszorpció mértéke nemcsak a mérendő komponens anyagi minőségétől, hanem annak mennyiségétől (és részecskék esetén méretétől és alakjától) is függ, nem lehet egyértelmű indikátornak tekinteni (Roessler & Faxvog, 1980). Az optikai abszorpció hullámhosszfüggése viszont már nem érzékeny a minta koncentrációváltozásaira (Sандрadewi et al., 2008). Korábbi munkáink során

már bizonyítottuk, hogy a 4λ-PAS egyedülállóan széles mérési hullámhossztartománya lehetőséget nyújt az aeroszol részecskék által gyakran az infravörös, látható és ultraibolya tartományban mutatott eltérő hullámhosszfüggés tanulmányozására (Ajtai et al., 2010 b és 2011). A közlekedésből származó korom BC-nek tekinthető, *AAE* értéke 1 körüli (Bond & Bergstrom, 2006), míg a háztartási tüzelésből származó korom jelentős mennyiségű BrC-t tartalmaz, amelynek az UV felé gyorsulva növekvő *AAE*-je van (Andreae & Gelencsér, 2003). Ezek alapján a 4λ-PAS különböző hullámhossztartományaira illesztett *AAE*-k arányát vizsgáltam a többi komponens hasonló elven képzett arányának függvényében, úgy, mint: K/Si, K/Fe, K/Ca, N_{CMD100}/N_{CMD20} és CO/NO_x a legkisebb négyzetek módszerével, és a kapott eredményeket összefoglaltam az 5. táblázatban.

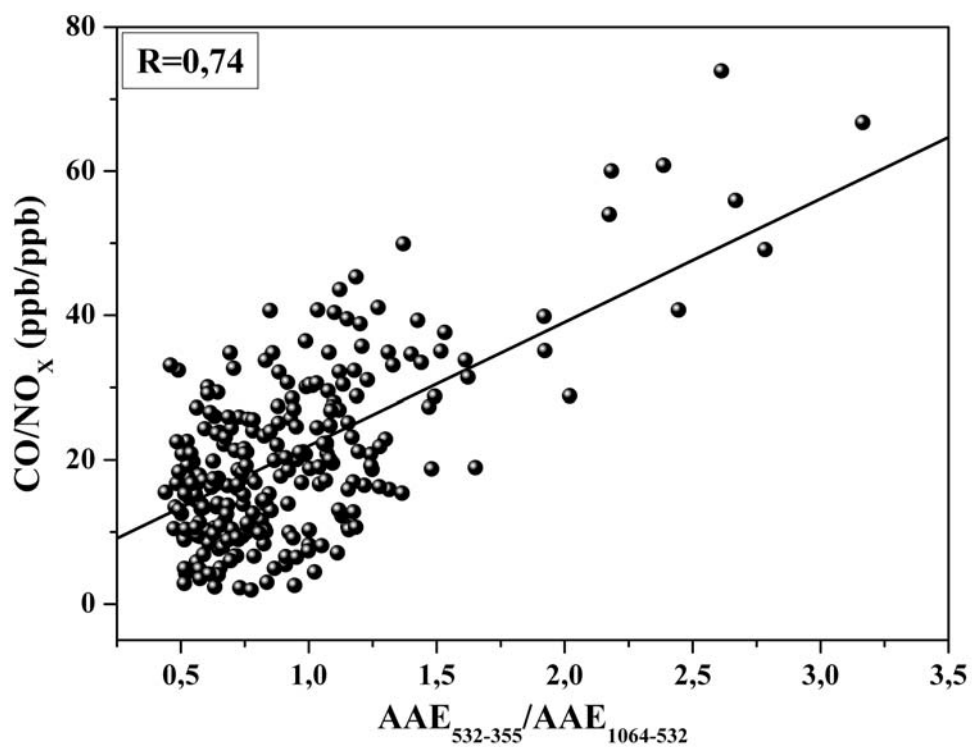
5. táblázat: A mért értékekből képzett forrás specifikus arányok közötti korrelációs együtthatók

	$AAE_{1064-355}/AAE_{1064-532}$	$AAE_{532-355}/AAE_{1064-532}$	$AAE_{355-266}/AAE_{1064-532}$
N_{CMD100}/N_{CMD20}	0,52	0,82	0,3
CO/NO _x	0,39	0,74	0,16
K/Ca	0,47	0,87	-0,06
K/Fe	0,57	0,86	0,1
K/Si	0,48	0,89	0,02

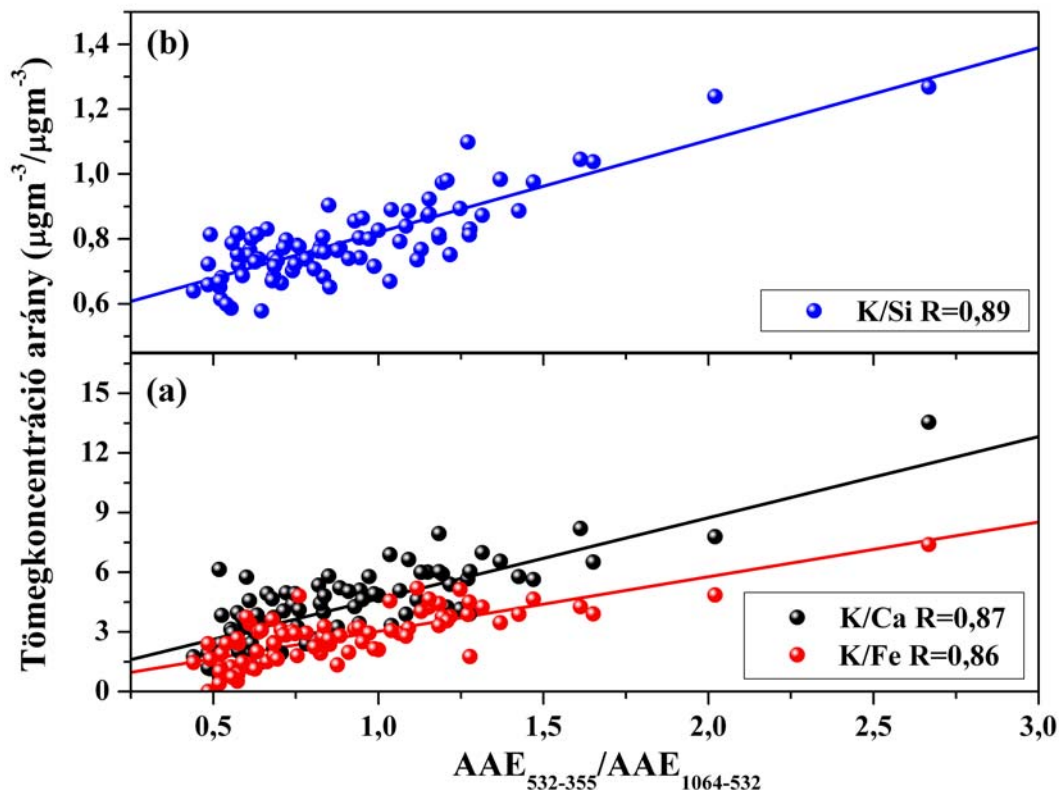
Ahogy az 5. táblázatban látható, a legmagasabb korrelációs együtthatókat az $AAE_{532-355}/AAE_{1064-532}$ arány vizsgálatakor kaptam. Ezek a korrelációs együtthatók (a táblázat 2. oszlopa) igen magasak, mind erős kapcsolatra utalnak. 33-35. ábrán ezek a regressziós egyenesek láthatók.



33. ábra: A módus-koncentrációkból és hullámhosszfüggésekből képzett arányok közötti korreláció



34. ábra: A légszennyező gázok keverési arányából és a hullámhosszfüggésekből képzett arányok közötti korreláció



35. ábra: Az aeroszol alkotók tömegkoncentrációjából és a hullámhosszfüggésekből képzett arányok közötti korreláció; (a) kálium/kalcium (feketével), kálium/vas (pirossal) és (b) kálium/szilícium (kékekkel jelölve)

Bár maguk az általam vizsgált mennyiségek bizonyítottan utalnak a fatüzelés és a közlekedés intenzitására, ilyen típusú aránypárok alkotása nem ismert a szakirodalomban. Az igen magas korrelációs együtthatók alátámasztják, hogy a vizsgált paraméterek azonos forrásra utalnak. Ezek alapján megállapítható, hogy $AAE_{532-355} / AAE_{1064-532}$ alkalmas e két forrás arányának kimutatására abban az esetben, amikor rajtuk kívül nincs domináns abszorbeáló részecskeforrás a területen. A forrás azonosítás általánosabb érvényű kidolgozásához még számos különböző területen és meteorológiai körülmények között elvégzett hasonló mérési kampány szükséges.

4.2.4. Eredmények tézispontszerű megfogalmazása

3. A városi aeroszol főbb antropogén forrásokból származó összetevőinek optikai abszorpciós méréseken alapuló azonosíthatóságát vizsgáltam téli, terepi mérés során. Több esetben is legalább közepes korrelációt (azaz statisztikailag jelentős kapcsolatot) találtam a különböző hullámhossztartományokra meghatározott abszorpciós Ångström-exponensekből, a részecske méreteloszlás karakterisztikus módusainak számkoncentrációjából, a részecskék elemösszetételéből valamint a légszennyező gázok koncentrációjából képzett forrás specifikus arányok között. A magas korrelációs együtthatók bizonyítják, hogy a vizsgált komponensek azonos forráshoz köthetőek, és így alapjául szolgálhatnak egy *in-situ* forrásazonosító eljárás kidolgozásának.

4.3. Vörösiszap-aeroszol optikai abszorpciós spektrumának és részecske méreteloszlásának vizsgálata laboratóriumi és terepi körülmények között

Magyarország legnagyobb ökológiai következményekkel járó ipari katasztrófája 2010. október 4-én történt, amikor a Budapesttől 150 km-re levő Ajkán átszakadt az alumíniumgyár egyik toxikus vörösiszapot tároló kazettájának nyugati gátja. A gátszakadás következtében 6 – 700000 m³ vörösiszap és víz elegye zúdult a környező településekre (36. ábra Fejér Megyei Hírlap, Glogocsván Nikola). A katasztrófa után a területet lezárták, de a lakosságot nem evakuálták.



36. ábra: A vörösiszap katasztrófa területi elhelyezkedése
(<http://img8.hvg.hu/image.aspx?id=a375a122-571f-45a8-8f62-a94241c97ef9&view=d687bb3a-509a-49ca-b43e-cbc038e76e5b>)

Ez a sajnálatos eset a vörösiszatra irányította a nemzetközi érdeklődést. Számos intenzív mérési kampányt hajtottak végre magyar és külföldi kutatók a katasztrófa sújtotta területen (Gelencsér et al., 2011; Ruyters et al., 2011). Ezek a mérések *off-line* eljárásokat alkalmaztak, és elsősorban a szennyezés kémiai összetételére és egészségügyi hatásaira fókuszáltak. Gelencsér és munkatársai amellet, hogy kémiai analízist végeztek a katasztrófa sújtotta területen gyűjtött iszap és pormintákon, azt is kimutatták, hogy a kiszáradt vörösiszap felporzási potenciálja 200-szor nagyobb, mint az átlagos városi kiülepedett poré. Paramguru

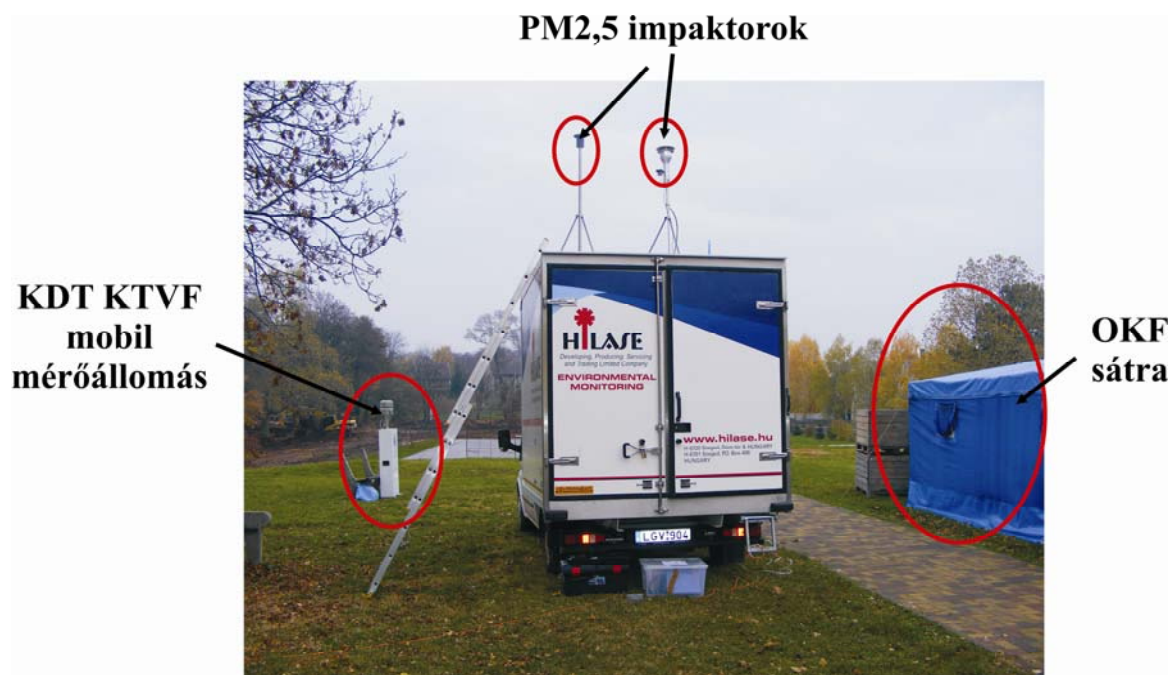
és munkatársai már 2005-ös cikkükben felhívták rá a figyelmet, hogy a napjainkban használatos mindhárom vörösiszap tárolási lehetőség beláthatatlan környezeti hatásokkal bír. A tengerbe való lerakás az elmúlt évtizedekben nagymértékben visszaszorult, de nedves és száraz lerakás esetén is igen jelentős a kiszáradás után felporzott iszappor légszennyezési kockázata (Paramguru et al., 2005). Prospero és munkatársai azt mutatták be cikkükben, hogy bizonyos meteorológiai körülmények között hosszú távú transzport folyamatok során a forrástól igen távolra is eljuthat a szennyező aeroszol (Prospero et al., 1999). Ezekből az eredményekből egyértelműen következik, hogy az egészségügyi szakemberek által legnagyobb kockázatnak tekintett vörösiszappor-belélegzés nem korlátozódik a Bayer technológiát használó alumíniumgyárak közvetlen környezetére; azt globális környezeti kérdésként kell kezelni.

Bár a vörösiszap környezeti kockázata nem kétséges, a szakirodalomban nem található olyan módszer, amely bizonyítottan képes lenne terepi körülmények között, valós időben kimutatni annak légköri jelenlétét. Ezért a következő alfejezetekben a fotoakusztikus spektroszkópiának ezen speciális célra való felhasználásának lehetőségét fogom megvizsgálni (Filep et al., 2012).

Ahhoz hogy a négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszol-mérőnek a légköri aeroszol speciális forrására (vörösiszap) vonatkozó válaszát vizsgálhassam laboratóriumi és terepi mérést is végeztem, valamint abszorpciós méréseimet kiegészítettem részecske méreteloszlás és kémiai elemösszetétel analízissel is (Czövek et al., 2012).

4.3.1. Terepi mérés

Terepi méréseimet 2010. november 3 és 8 között végeztem a Devecseri Általános Iskola udvarán (GPS pozíció: 47.106397, 17.43727) az Országos Katasztrófavédelmi Főigazgatóság (OKF) speciális engedélyével. A műszerek a Hilase Kft. hőmérséklet- és páratartalom kontrollált mobil mérőállomásában üzemeltek, az állomás tetejétől 2 méteres magasságban elhelyezett PM_{2,5}-es impaktorokhoz csatlakoztatva. A kampány során a meteorológiai paramétereket (szélsebesség, szélirány, hőmérséklet, páratartalom, teljes-sugárzás és légnyomás) a Közép-dunántúli Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség (KDT KTVF) kihelyezett mobil mérőállomása monitorozta (37. ábra).



37. ábra: A devecseri terepi mérések helyszíne

A terepi mérés során optikai abszorpciós koefficienst a már bemutatott 4 λ -PAS segítségével határoztam meg. Aeroszol méreteloszlást 1 nm – 2,5 μ m között egy széles mérési tartományú Aeroszol Spektrométerrel mértem (Grimm WRAS), ami a 2.9. alfejezetben bemutatott SMPS+C és OPC műszerek kombinációja. Ezen két műszer együttes használatát a gyártó által mellékelte közös szoftver irányítja, ami elvégzi az eltérő mérési elvből adódó hibák korrekcióját is.

A valós idejű mérések mellett kvarcfilterre 24 órás mintákat vettem a légköri aeroszorból (24 m³ levegő/filter átszívásával) a későbbi laboratóriumi kémiai vizsgálatokhoz, valamint a katasztrófa sújtotta területen vörösiszap mintát is vettem a felporzásos vizsgálatokhoz.

4.3.2. Laboratóriumi vizsgálatok

Laboratóriumi méréseim első sorozata a katasztrófa sújtotta területen a légkörből filterre gyűjtött aeroszolminták kémiai analízisét célozta. A mintagyűjtés szabványos mintavevő (Kálmán System Kft.) használatával zajlott, 24 óráig, filterenként 24 m³ levegő átszívásával. A filtereken a széntartalom mérését TOC ASTRO 2100 (Zellweger Analytics) készülékkel végeztük. A készülék a mintában található szénvegyületeket nagy hőmérsékleten (680°C) réz(I)-oxid katalizátor segítségével szén-dioxiddá oxidálja. A keletkező szén-dioxidot

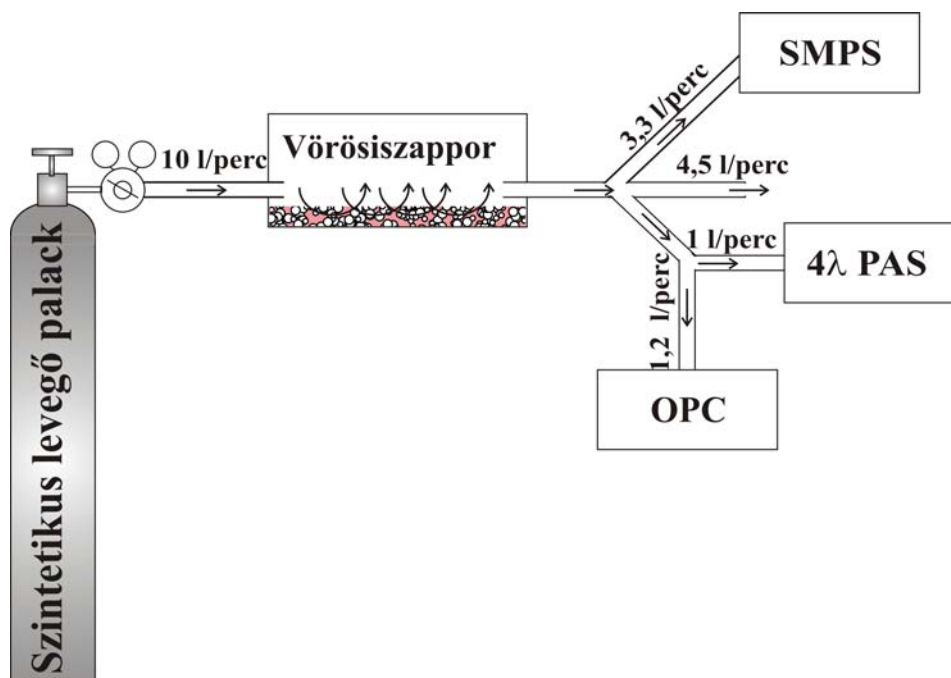
nem diszperzív infravörös (NDIR) detektor méri. A levoglukozán mérések származékképzés után (bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA):trimethylchlorosilane (TMCS) 99:1 piridinben (3 h, 70°C) gázkromatográfiás elválasztással kombinált tömegspektrometriával (GC-MS) történtek (Agilent 6890N, Agilent 5973N). A zagymintákból préselt pasztillák elemösszetételének mérése röntgenfluoreszcens spektrometriával (XRF) történt, Horiba Joint-Yvon XGT 5000 műszerrel (30kV, Rh sugárforrás, 100 µm sugárnyaláb, 900 ms periódusidő).

A laboratóriumi mérések második sorozatának célja a katasztrófa sújtotta területen gyűjtött vörösiszapminta abszorpciós együtthatójának meghatározása volt a 4λ-PAS mérési hullámhossztartományában. Ezen mérésekhez a zagymintát elszívófülke alatt infralámpával szárítottam, majd porcelán dörzsmozsárban porítottam (38. ábra).



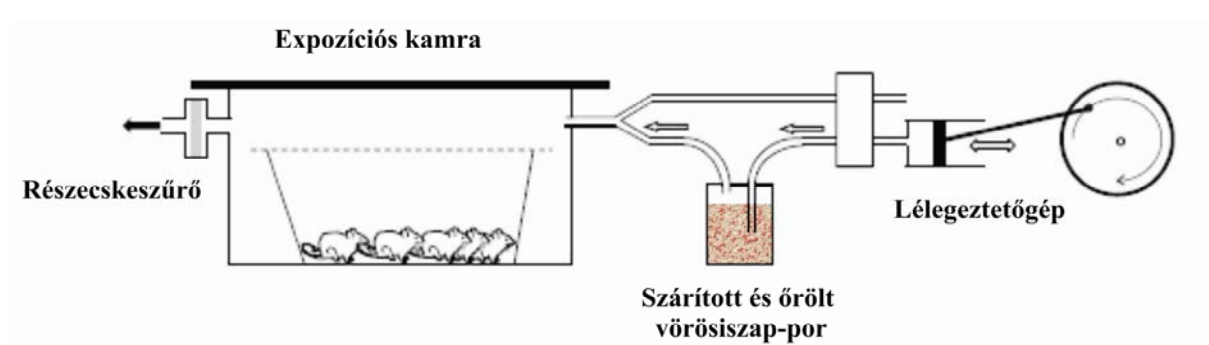
38. ábra: A vörösiszapminta laboratóriumi előkészítése

Ehhez a méréssorozathoz a részecskék finom elosztatását az így kapott részecskékkel töltött Petri-csésze feletti szintetikus levegő átáramoltatásával valósítottam meg. A szintetikus levegő áramlási sebességét 10 liter/percre állítottam tömegáramlás-szabályzóval. Az előállított aeroszolt párhuzamosan vizsgáltam 4λ-PAS, SMPS és OPC műszerekkel. A gázkezelés sematikus rajza a 39. ábrán látható. A részecskevesztéseget minél rövidebb polírozott rozsdamentes acélsővek, minél nagyobb sugarú görbületek és speciális 45°-os elosztó csonkok használatával minimalizáltam. A szabadon hagyott mintavételi ággal biztosítottam az atmoszférikus nyomást a rendszerben. A műszerek térfogatáram-igény szerinti csoportosításával kerültem el az alul vagy felül mintavételezést.



39. ábra: A vörösiszap laboratóriumi mérése során használt kísérleti elrendezés sematikus rajza

A laboratóriumi mérések harmadik sorozatát az SZTE ÁOK Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézetének munkatársaival közösen végeztük, és tárgya a felporzott és belélegzett vörösiszap hatása a kísérleti állatok légzésfunkciójára volt. A vörösiszapminta előkészítése azonos volt a 38. ábrán bemutatottal. Mivel ebben a kísérletben folyamatos aeroszol-áramra volt szükség hosszú időn keresztül (két hét), diszpergáló közegként szintetikus levegő helyett egy állatok lélegeztetésére használatos pumpával áramoltatott szűrt levegő alkalmaztunk. Az alkalmazott kísérleti elrendezés a 40. ábrán látható.



40. ábra: Állatkísérletek során alkalmazott kísérleti elrendezés

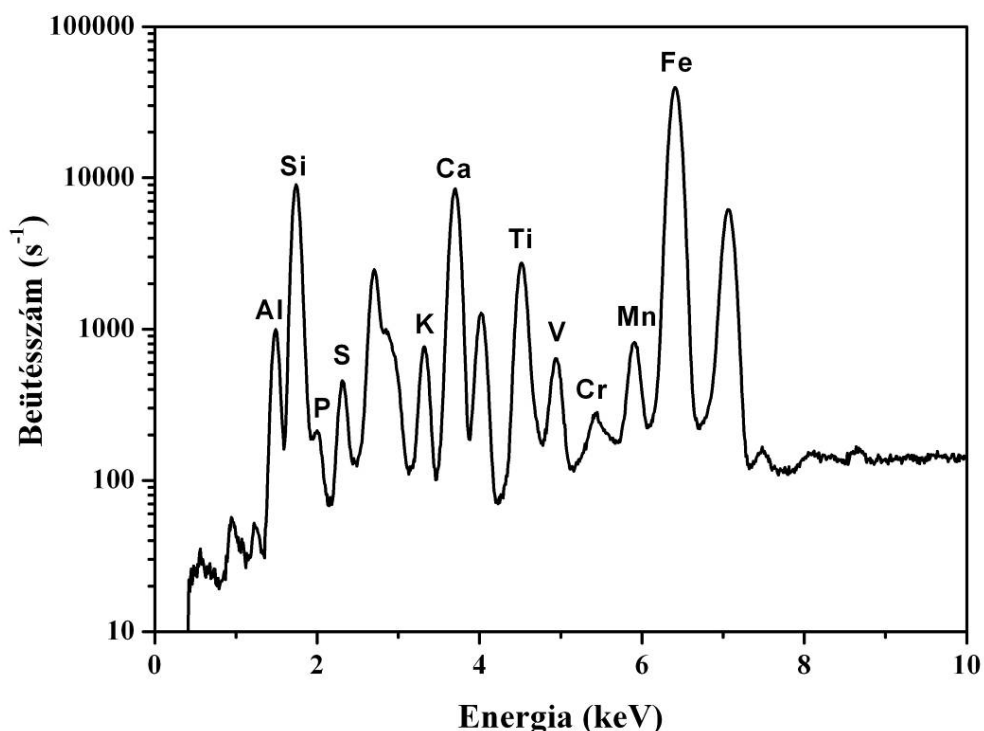
Az állatkísérletek során a diszpergált fázisból választottam le vörösiszap-mintát utólagos SEM analízishez.

4.3.3. Mérési eredmények

Laboratóriumi mérések eredményei

A katasztrófa sújtotta területen kvarc filterre gyűjtött légköri aeroszolminták kémiai analízise azt mutatta, hogy még a megemelkedett teljes PM10 tömegkoncentrációt figyelembe véve is igen magas volt a teljes szén- és levoglukozán-tartalom a légkörben (rendre 1,5-szer és 3-szor akkora, mint Budapesten azonos időpontban). Ezek a magas értékek magyarázhatóak a jellemző fűtési technológiák közötti különbségekkel (Bari et al., 2010), és az eltérő meteorológiai körülményekkel is.

Az általunk a katasztrófa sújtotta területen gyűjtött zagymintán XRF analízist végeztem, hogy információt kapjak a légköri aeroszol vörösiszap-tartalmának elem- és ezen keresztül ásványi összetételéről. Ahogy az a 41. ábrán is látható, a minták főösszetevői az alumínium, szilícium, kalcium, titán és vas.

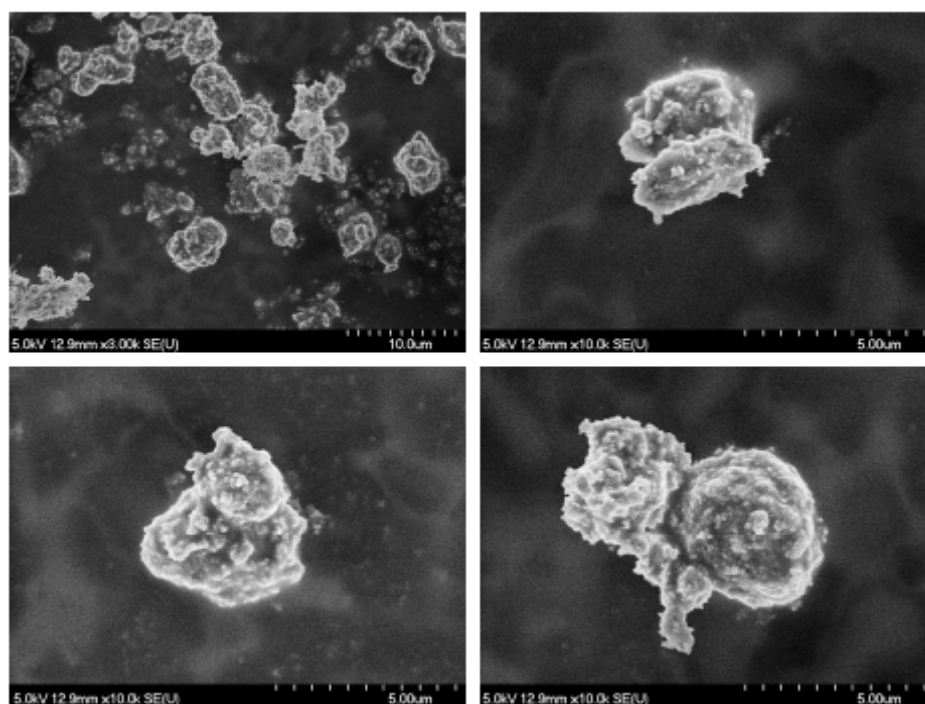


41. ábra: A vörösiszapporból préselt pasztilla XRF spektruma

A bauxit (és ebből adódóan a feldolgozása során képződő melléktermék, a vörösiszap) elemösszetétele igen változó, de Bárdossy és munkatársai (1982) meghatározták az Ajkán is használatos magyar karszt bauxit ásványi összetételét. Vizsgálataik szerint a főösszetevő a

hematit (Fe_2O_3), ezen kívül tartalmazhat böhmitet ($\text{AlO}(\text{OH})$), gibbsitet ($\text{Al}(\text{OH})_3$), perovszkitot (CaTiO_3), rutilt (TiO_2) és kalcitot (CaCO_3). Paramguru szintén vizsgált magyar vörösiszapmintát, és 15,2 % Al_2O_3 , 38,45 % Fe_2O_3 , 10,15 % SiO_2 , 4,6 % TiO_2 és 8,12 % Na_2O arányt talált (Paramguru et al., 2005). A felsorolt ásványi összetevők közül egyedül a vasoxidnak van optikai abszorpciója a látható hullámhossztartományban Querry és munkatársai (Querry et al., 1985) szerint. A nagy mennyiségű szilícium és kalcium a röntgenspektrumon feltehetőleg talajeredetű ásványokból (kvarc, albit és muszkovit) származnak, amelyek normál esetben nincsenek jelen a légköri aeroszolban nagy részecskeméretük miatt. Ezek alapján levonható a következtetés, miszerint a légkörben található vörösiszap legfőbb látható fényt elnyelő komponense a vas-oxid.

Az állatkísérletek során leválasztott vörösiszap-aeroszol pásztázó elektronmikroszkópos mérése során vizsgáltam az egyes részecskék elemösszetételét karakterisztikus röntgensugárzás detektorral (Hitachi 4700, Röntec X-FLASH energiadiszperzív detektor). A 42. ábrán láthatóak a minták SEM felvételei.

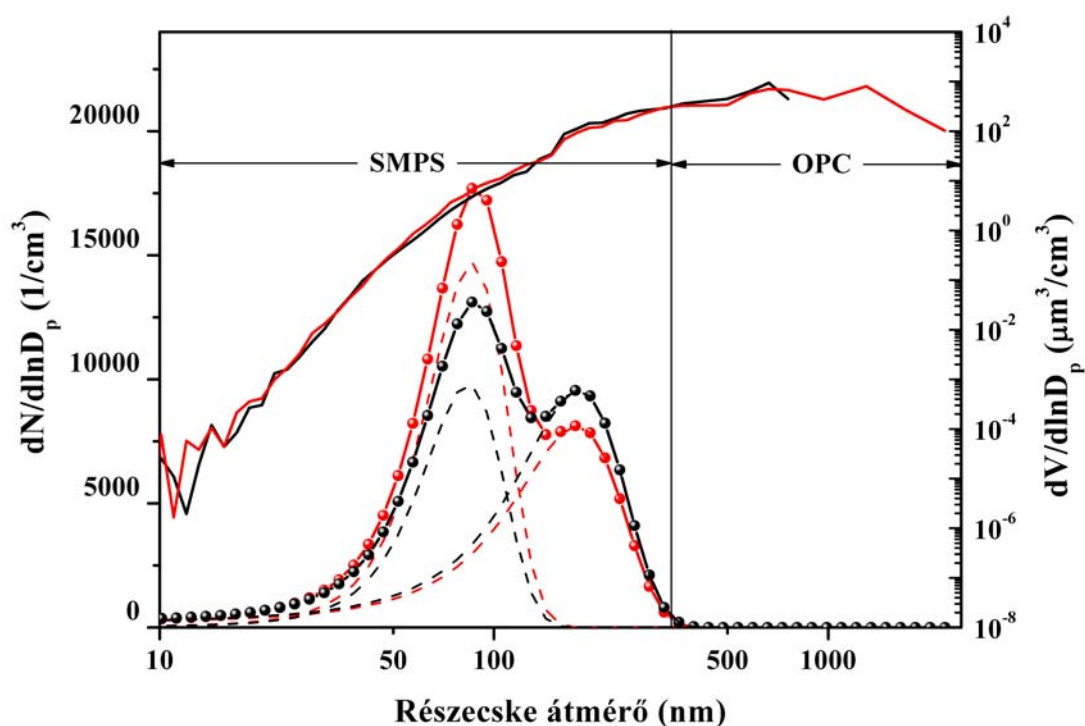


42. ábra: A vörösiszap-aeroszol SEM felvételei

Az egyes részecskék elemösszetétele megegyezett a tömbanyagnak tekinthető pasztilláéval. Ez az eredmény alátámasztja azt a feltevésemet, hogy nincs különbség a zagyminta és a

felporzott aeroszol tulajdonságaiban, így a felporzásos kísérleteim során meghatározott optikai együtthatók felhasználhatóak a terepi mérés eredményeinek értelmezéséhez.

A részecskefelporzásos optikai vizsgálatok során nagytisztaságú hematitport (>95 %, Reanal Zrt, Magyarország) használtam referenciaként, egyrészt, mert feltételezéseim szerint ez a fő abszorbeáló komponens a légköri aeroszol vörösiszap-tartalmában, másrészt, mert optikai tulajdonságai jól ismertek (Wagner et al., 2009). A méréssorozattal meghatároztam az előállított aeroszolminták abszorpciós spektrumát, valamint darabszám és térfogat szerinti méreteloszlását. A 43. ábrán látható darabszám szerinti méreteloszlás görbék a négy perc alatt felvett spektrumok átlagára illesztett többcsúcsú normál eloszlású függvények. A térfogat szerinti eloszlásokat gömbi részecskéket feltételezve számítottam ki. A térfogat szerinti méreteloszlásban módust nem találtam, Gelencsér és munkatársainak eredményeivel egyezően az 500 nm feletti részecskék dominálnak. Az illesztésből a szám szerinti medián átmérő a vörösiszapminta esetén 86,03 nm-nek ($sd \pm 0,81$), a hematitminta esetén 83,69 nm-nek adódott ($sd \pm 1,27$). A görbék jobb oldalán levő váll az egyes részecskék összetapadásával magyarázható (Zelenyuk & Imre, 2007), amit az is alátámaszt, hogy ezeknek a csúcsoknak a *CMD* értéke épp kétszerese az elsődleges módusénak (rendre $179,55 \pm 4,8$ nm és $177,65 \pm 5,41$ nm).



43. ábra: A felporzott vörösiszap- (pirossal jelölve) és vas-oxidpor (feketével jelölve) darabszám (szimbólumokkal jelölve a mért értékek, és szaggatott vonallal az illesztett log-normál görbék) és térfogat szerinti (folytonos vonallal jelölve) méreteloszlása

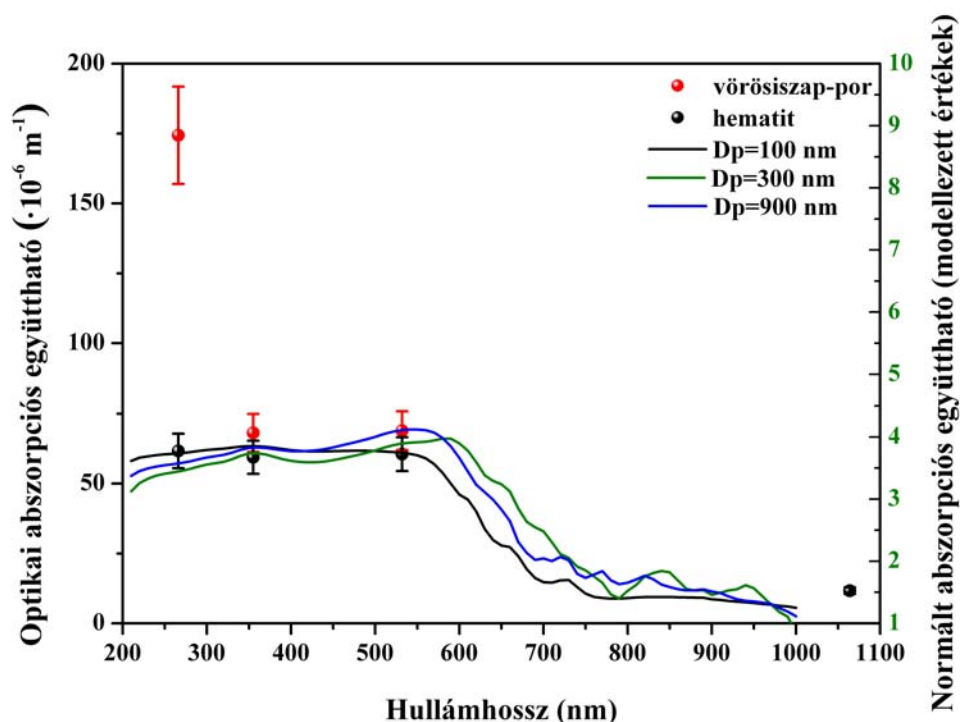
A két minta optikai abszorpcióját a 4λ-PAS-sal határoztam meg 1064, 532, 355 és 266 nm-en (6. táblázat).

6. táblázat: Hematit- és vörösiszap-minta optikai abszorpciós együtthatója

	Optikai abszorpciós együttható ($\cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$)			
	1064 nm	532 nm	355 nm	266 nm
Hematit	11,69	60,55	59,4	61,65
Vörösiszap	11,69	68,95	68,12	174,38

Az egyes hematit részecskék optikai abszorpciójának modellezéséhez a Mie-elméletet használtam, gömbi részecskéket feltételezve. Bár ez a feltételezés korlátozza a modell valós részecskéknél egy adott hullámhosszon való abszorpciójának pontos értékének kiszámíthatóságát, de jól leírja a részecskék abszorpciójának hullámhosszfüggését. A számoláshoz Query 1985-ben publikált törésmutató értékeit használtam (Query, 1985). A

hematit, sok más ásványporhoz hasonlóan, anizotróp anyag, azaz különböző kristálytani tengelyei mentén más-más tulajdonságokkal bír (Mogili et al., 2007). Az általánosan elfogadott módszer véletlenszerű irányultságú ásványi részecskék abszorpciójának modellezésére a külön-külön, Mie-elmélet alapján, kiszámított ordinárius és extraordinárius kristálytengely menti törésmutató spektrumoknak az o- és e-tengelyek arányával súlyozott átlagolása. A hematit kettőtörő anyag két o- és egy e-tengellyel, ezért $\frac{2}{3}$ o- + $\frac{1}{3}$ e-menti törésmutató átlagát használtam az abszorpciószámításhoz. A fotoakusztikusan meghatározott abszorpciók együttható az összes részecske abszorpciójának az összege, amelyek egy adott pillanatban kölcsönhatásba léptek a gerjesztő fénnel a fotoakusztikus kamrában. A Mie-elmélettel kiszámított abszorpciók hatáskeresztmetszet azonban egyetlen adott méretű részecskéhez tartozik. Ahhoz, hogy a két mennyiség összehasonlíthatóvá váljon, a Mie-elmélettel meghatározott abszorpciók hatáskeresztmetszet értékeit integráltam a fotoakusztikus méréssel egy időben meghatározott méreteloszlás spektrumra. Mivel a természetes és laboratóriumi felporzás folyamata nagyban eltér, a két folyamat során generálódó aeroszol méreteloszlása is különböző lehet. Ahhoz, hogy bizonyítsam, hogy a légkörben megtalálható vörösiszappor optikai abszorpciójának hullámhosszfüggését nem változtatja meg érdemben annak méreteloszlása, két további méreteloszlásra (CMD 300 és 900 nm, a mérttel azonos darabszámmal és félértékszélességgel) is kiszámítottam a hematit optikai abszorpciók spektrumát. A 44. ábrán a mért és három különböző méretre modellezett optikai abszorpció értékek láthatóak. A modellezett értékeket az összehasonlíthatóság érdekében normáltam.



44. ábra: A felporzott vas-oxid és vörösiszap mérte és számított abszorpciós spektruma; piros szimbólumokkal jelölve a vörösiszap- és feketével a hematitminta mérte értékei, fekete vonallal a 100 nm-es, zölddel a 300 nm-es és kékkel a 900 nm-es részecskékre modellezte értékek

A hematit-aeroszol abszorpciós spektruma a szakirodalommal egyezően (Wagner et al., 2009) a látható és UV tartományban nem mutat hullámhosszfűggést, a vörös és közeli infravörös tartományban pedig szinte elhanyagolható. A vörösiszap abszorpciós spektruma a hematitéhoz hasonló, eltekintve az UV tartománytól, ahol extrém magas abszorpciót mutat (266 nm-en). Ebből arra következtetnek, hogy a vörösiszap abszorpciójáért elsősorban annak hematit tartalma felelős, azonban az UV tartományban feltehetőleg egyéb komponensek, mint a talajeredetű agyagásványok válnak dominánssá (Sokolik & Toon, 1999).

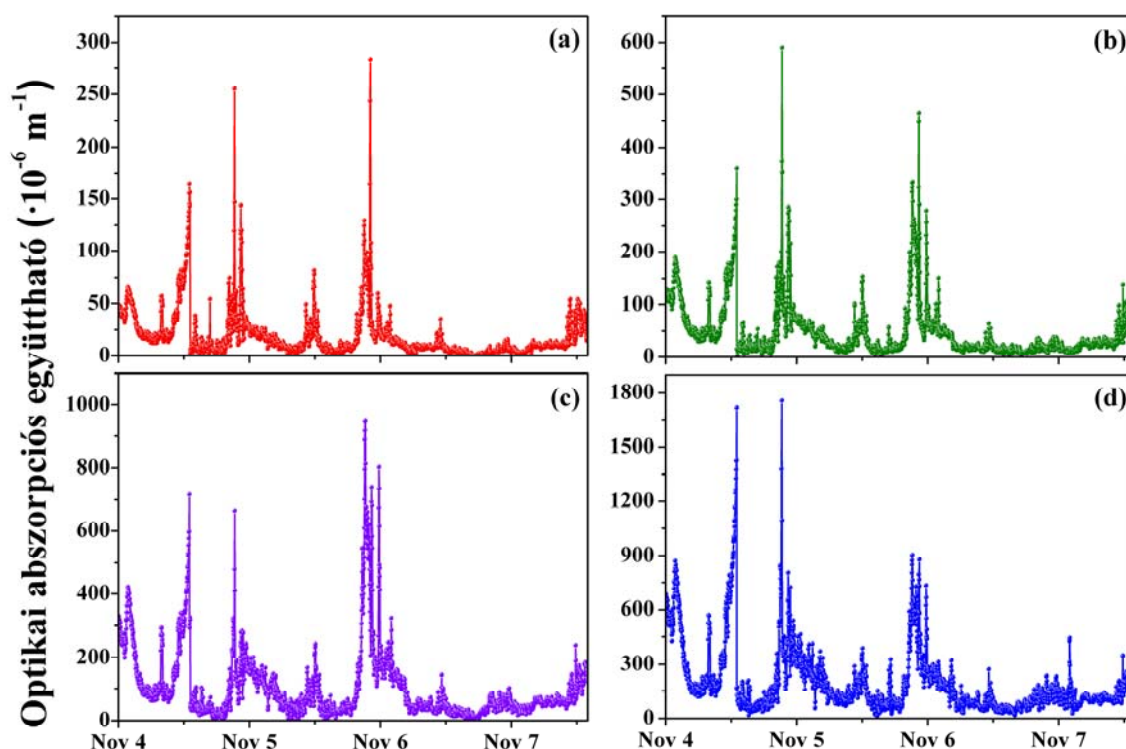
Terepi mérés eredményei

Meteorológia

A terepi mérés során az átlag napi minimum hőmérséklet 5 °C, a maximum 15 °C volt. Számottevő csapadék csak november 3. éjszakáján volt, az átlagos relatív páratartalom 74 % volt. Az átlag szélsebesség 2 m/s alatt volt november 7. éjszakáját kivéve, amikor 8 m/s-ra emelkedett. A jellemző szélirány dél-délnyugat (200°) volt.

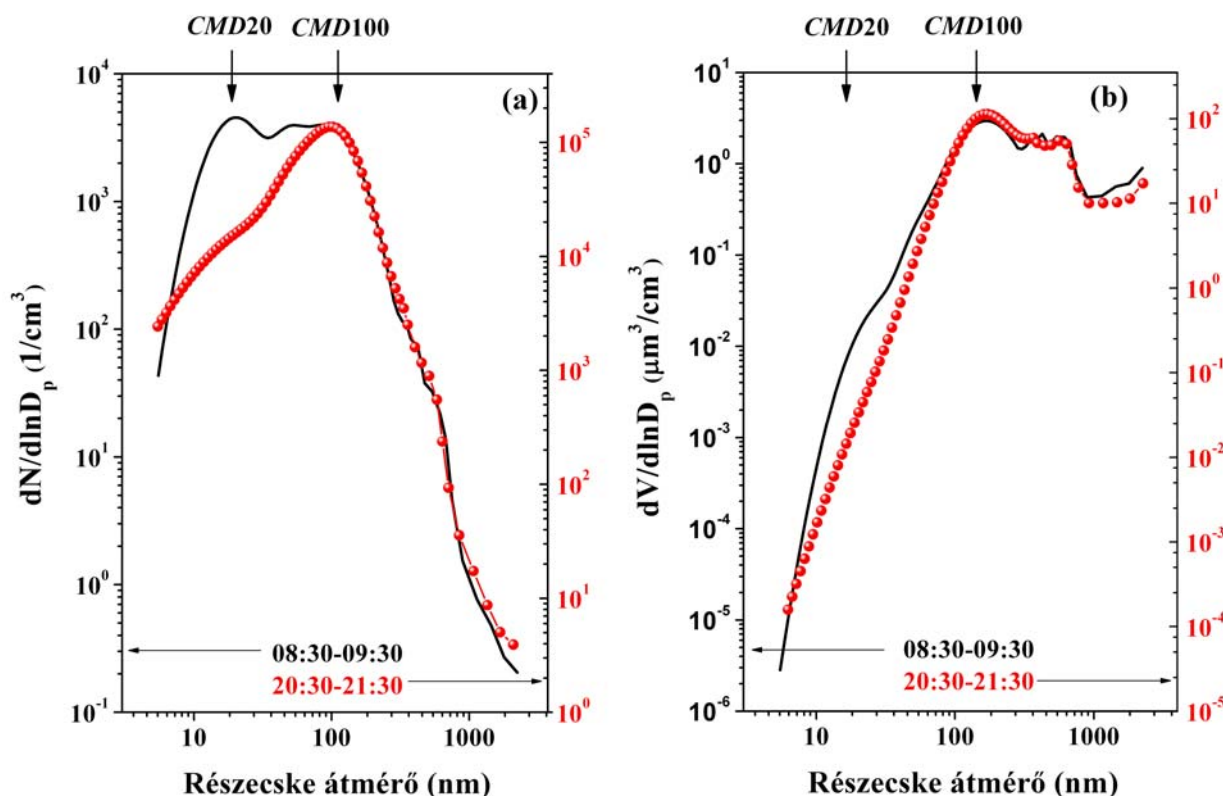
Aeroszol optikai abszorpciók együttható (b_{absz})

A 4 λ -PAS által mért abszorpciók együttható értékek időbeni változása látható a 45. ábrán egy órás időfelbontással.



45. ábra: A négy hullámhosszon mért abszorpciók együtthatók időbeni változása a devcseri terepi mérés során; pirossal jelölve az 1064 nm-en, zölddel az 532 nm-en, lilával a 355 nm-en és kékkkel a 266 nm-en mért értékek

A mért darabszám, és a számolt térfogat szerinti (gömbi részecskéket feltételezve) méreteloszlás spektrumokból órás átlagokat képeztem, és ezeket használtam a további adatfeldolgozáshoz. Ahogy az a 46. ábrán is látható, két jól elkülöníthető módust lehet megfigyelni (melyeket bejelöltem), változó relatív intenzitással a nap folyamán.



46. ábra: A terepi mérés során meghatározott (a) darabszám és (b) térfogat szerinti méreteloszlás spektrumok a két legjellemzőbb napszakban; feketével jelölve a 08:30 – 09:30, pirossal a 20:30 – 21:30 időszakra számított átlagos értékek

A 46. ábrán a nap két legjellemzőbb időszakát (a 4.2.3. alfejezetben bemutatott átlagos napi ingadozásnak megfelelően számítva), 08:30 – 09:30 és 20:30 – 21:30, ábrázoltam. A két azonosított módushoz tartozó *CMD* 19 ± 6 nm és 98 ± 20 nm. Az 500 nm feletti részecskék darabszáma az egész mérés során elhanyagolható az összdarabszámhoz képest. Mivel az optikai abszorpció a részecskék térfogatától függ, ezt a méreteloszlás reprezentánst is meg kell vizsgálni. Ahogy az a 46/b ábrán is látható *CMD*20 és *CMD*100 módusok itt is fellelhetőek, de az 500 nm feletti részecskék hozzájárulása a teljes térfogathoz is jelentős, akár 50 %-ot is elérhet. Gelencsér és munkatársainak eredményeihez hasonlóan én sem találtam karakterisztikus módust az 500 nm feletti tartományban (Gelencsér et al., 2011). A vörösiszappor extrém magas reszuszpenzációs potenciáljából egyértelműnek látszik, hogy a

légkörbe kerülésének útja szél általi felporzás. Mivel a szél általi felporzás aránya gyorsan növekszik a részecskemérettel, a továbbiakban az 500 nm feletti részecskék összegét, mint harmadik jellemző módust használok ($CMD>500$). $CMD20$ módus populációját ($CMD20$ a továbbiakban) a 15-25 nm, $CMD100$ -ét ($CMD100$ a továbbiakban) pedig 85-115 nm közötti részecskék darabszámaként határoztam meg.

4.3.4. Mért értékek közötti összefüggések feltárása

Bár sem az optikai abszorpció sem a részecske méreteloszlás nem konzervatív (időben nem megmaradó) indikátora a légköri aeroszol kémiai összetételének, számos publikáció bizonyította már, hogy ezen fizikai paraméterek nagy pontosságú meghatározásából következtetni lehet a légköri aeroszol kibocsátó forrásaira (Cappa et al., 2009; Moosmüller et al., 2011; Salma et al., 2011). Városi környezetben a 20 nm-es CMD -vel jellemezhető számszerinti méreteloszlás módus a közlekedési aeroszol szennyezéshez tartozik, a 100 nm-es pedig a háztartási tüzelésből származóhoz (Wehner & Wiedensohler, 2003; Bond et al., 2002). Hasonlóan bizonyított az is, hogy a közlekedésből származó BC optikai abszorpciója az infravörös – vörös, míg a háztartási tüzelésből származó BrC a rövidebb hullámhossztartományon domináns (Hand et al., 2005; Favez et al., 2009). Ezért megvizsgáltam az azonosított méret módusok darabszáma, a mért optikai abszorpciós együtthatók és a különböző hullámhossztartományra meghatározott AAE értékek közötti korrelációkat a legkisebb négyzetek módszerével, és a kapott eredményeket összefoglaltam a 7. táblázatban.

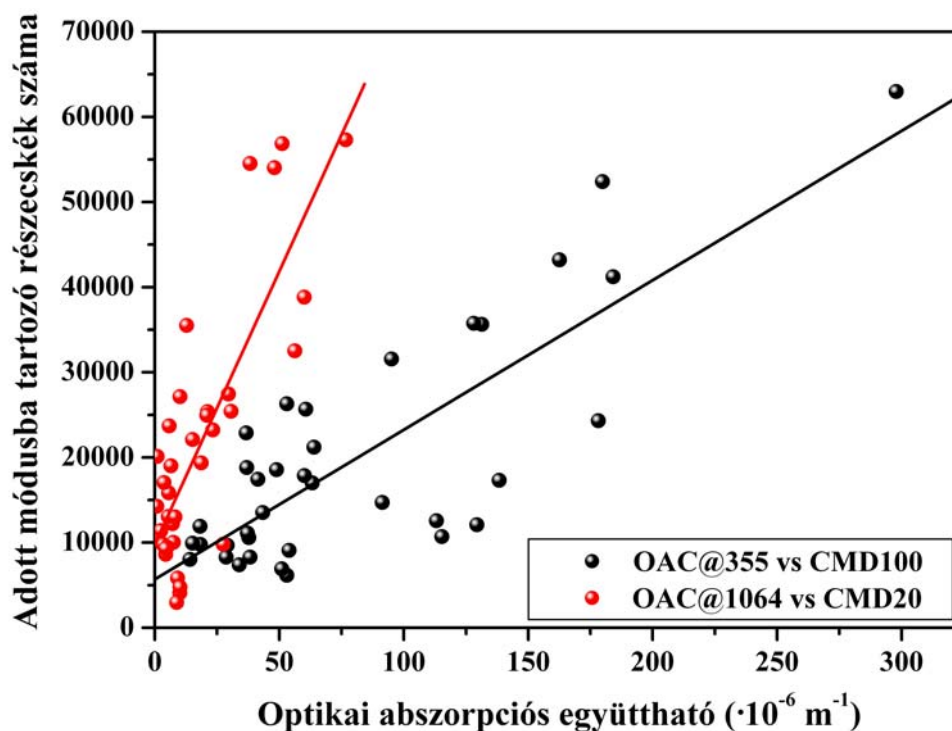
7. táblázat: A terepi mérés során meghatározott b_{absz} , AAE és részecskeszám értékek között talált korrelációs együtthatók

	$CMD20$	$CMD100$	$CMD>500$
1064	0,70	0,39	-0,40
532	0,51	0,48	-0,32
355	0,49	0,81	-0,25
266	0,35	0,66	-0,27

(a vastaggal szedett értékek regressziós egyenesei a 47. ábrán láthatóak)

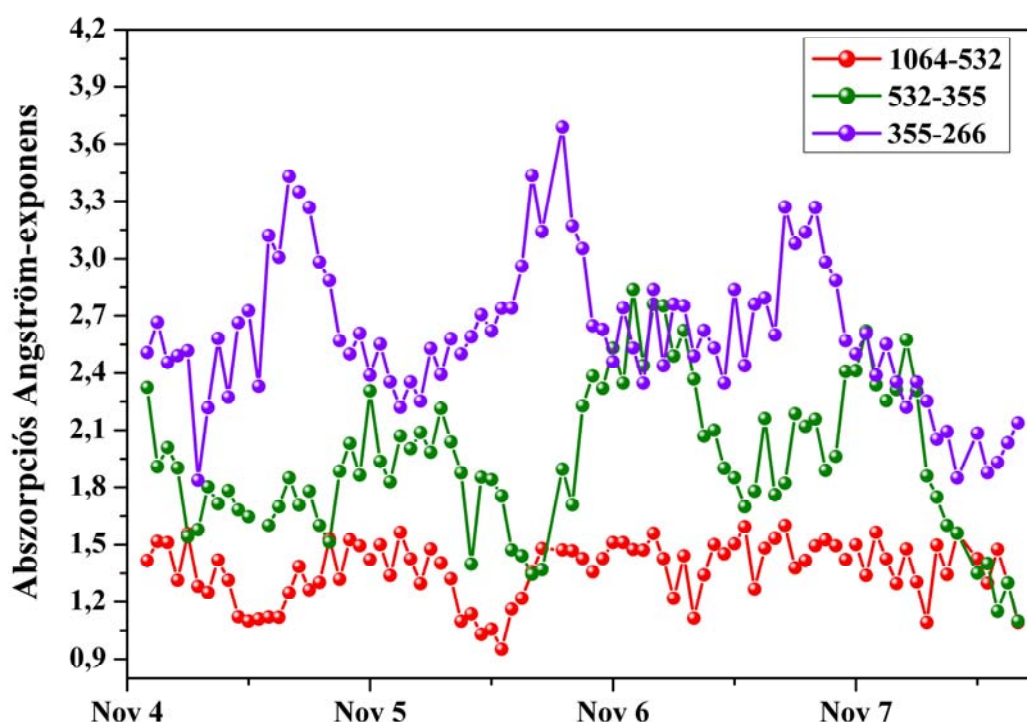
A 7. táblázatban vastaggal szedett korrelációs együtthatók magas értéke alátámasztja azt a feltevést, hogy ezek az adatpárok közös forráshoz köthetők. Ezek alapján megállapítható,

hogy az 1064 nm-en domináns optikai abszorpcióval rendelkező és a 20 nm-es, valamint a 355 nm-en domináns optikai abszorpcióval rendelkező és a 100 nm-es részecskék azonos eredetűek. Ezt a két regressziós egyenest ábrázoltam a 47. ábrán.



47. ábra: A 355 nm-en mért b_{absz} és $CMD100$ módus-koncentrációja (feketével), valamint az 1064 nm-en mért b_{absz} és $CMD20$ módus-koncentrációja (pirossal) között talált korreláció

Ahhoz, hogy az AAE hullámhosszfüggését vizsgálhassam, három darab AAE értéket számoltam a mérés minden ciklusára (azaz az egyszerre négy hullámhosszon mért adatsorra) a PAS eredményeiből a szomszédos mérési hullámhosszakra, azaz 1064 – 532, 532 – 355 és 355 – 266 nm tartományra.



48. ábra: A 4 λ -PAS mérési hullámhosszpárojaira meghatározott *AAE* értékek időbeni változása a devecseri terepi mérés során; pirossal jelölve 1064 – 532 nm, zölddel 532 – 355 nm és lilával 355 – 266 nm

Az 1064 – 532 nm hullámhossztartományon nem fedezhető fel jelentős napközbeni ingadozás, 532 – 355 nm hullámhossztartományon azonban igen. Az 355 – 266 nm hullámhossztartományra számított értékek szintén mutatják az erős napközbeni ingadozást, de épp az előző tartománnyal ellentétes fázisban. A 532 – 355 nm hullámhossztartomány *AAE* értékei 18:00 óra körül kezdenek el emelkedni, és egészen 04:00 óráig magas értéket mutatnak, míg az UV tartomány *AAE* értékei gyors növekedést mutatnak 11:00 – 13:00 óra között, de a nap többi részében konstansnak tekinthetők (48. ábra).

Ahogy azt korábbi kutatások már bizonyították az *AAE* az aeroszol összetétel indikátoraként használható (Ajtai et al., 2010; Park et al., 2006). Magas BC-tartalomra utal az 1 körüli *AAE* érték, és növekvő BrC-tartalomra az emelkedő *AAE* (Kirchstetter et al., 2004; Sandradewi et al., 2008). Favez és munkatársai bemutatták, hogy a rövidebb hullámhosszakra számított *AAE* érték intenzívebb időbeni fluktuációja az aeroszol-összetétel változását mutatja. A tény, hogy a térfogatszerinti méreteloszlás spektrumok (46/b ábra) nem térnek el a nap két legjellemzőbb időszakában sem, alátámasztja, hogy az általam tapasztalt *AAE* fluktuációt nem a méreteloszlásban, hanem az összetételben bekövetkezett változás okozta.

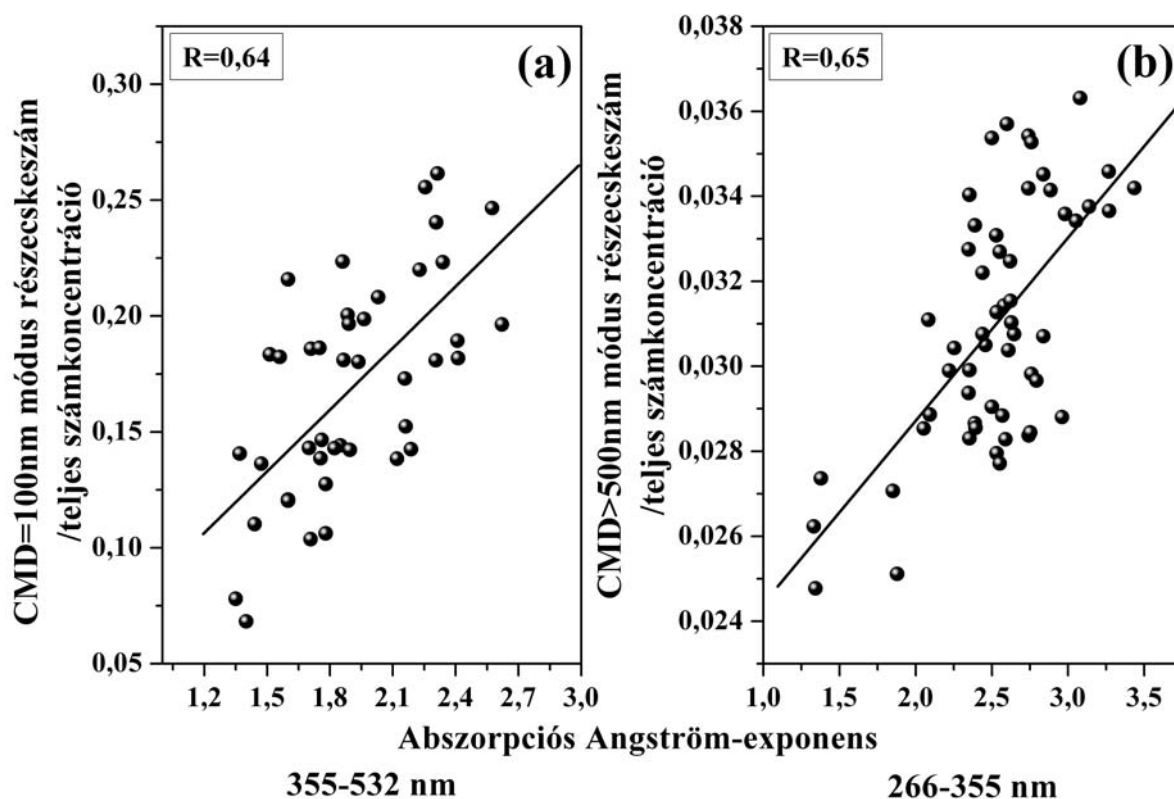
A 48. ábrán látható alternálást a különböző hullámhossztartományokra számolt *AAE* értékekben korábban nem tapasztaltam, és az irodalomban sem találtam, ezért a jelenség értelmezése további vizsgálatot igényelt. Ahhoz, hogy korábban bemutatott jellemző részecskeméret-módus koncentrációkból koncentrációfüggetlen információt kapjunk a különböző aeroszolforrások relatív intenzitásáról, azoknak a teljes koncentrációhoz való arányát kell megvizsgálni. Mivel az így kapott módus arányok a hullámhosszfüggő *AAE*-hez hasonlóan már az aeroszol összetétel jelzői lehetnek, elvégeztem köztük is a lineáris regresszió analízist. A kapott eredményeket a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat: A devecseri terepi mérés során meghatározott *AAE* és részecskeszám arányok között talált korrelációs együtthatók

	$CMD20/N_{tot}$	$CMD100/N_{tot}$	$CMD>500/N_{tot}$
<i>AAE</i> 1064-532	0,33	0,18	0,21
<i>AAE</i> 532-355	0,03	0,64	-0,13
<i>AAE</i> 355-266	0,17	0,37	0,65

(a vastaggal szedett értékek regressziós egyenesei a 48. ábrán láthatóak)

A kombinációk közül kettőre kaptam közepes korrelációt ($R \sim 0,7$), ami statisztikai szempontból jelentős kapcsolatra utal. Ezek a regressziós egyenesek láthatóak a 49. ábrán. A 49/a ábrán látható összefüggés azt mutatja, hogy a 355 – 532 nm hullámhossztartományra illesztett *AAE* növekedése a fűtésből származó korom relatív erősségének növekedésekor következik be. A 49. ábra *b* részén látható összefüggést, azaz, hogy az 500 nm feletti részecskék és a teljes koncentráció aránya korrelál a gyorsuló ütemű UV elnyeléssel (azaz növekvő 266 – 355 nm-re számított *AAE* értékkel) korábbi terepi méréseim során nem tapasztaltam. Abból, hogy ezen méretfrakciónak a többi hullámhosszra vonatkozó *AAE*-sel való korrelációja igen gyenge, arra következtethetünk, hogy az 500 nm feletti részecskék szerepet játszanak az UV elnyelésben.



49. ábra: Az AAE valamint módus-koncentrációkból képzett forrás specifikus arányok közötti korrelációk

Következtetések

Laboratóriumi méréseim bizonyították, hogy a vörösiszappor extrém magas *AAE*-sel rendelkezik az UV hullámhossztartományon. A Gelencsér és munkatársai által meghatározott reszuszpenzációs potenciáljából egyértelműen következik, hogy a légköri aeroszol vörösiszap-tartalmának mérete a felporozható, azaz több száz nm-es, tartományba esik. E két információból együttesen következik, hogy a különböző hullámhossztartományokra számított *AAE* értékek egymástól eltérő, tipikus légköri aeroszokra nem jellemző, napközbeni ingadozása (azaz ennek fázis különbsége), a terepi mérés során a légkörben megtalálható nem tipikus aeroszol komponens, a vörösiszappor jelenlétével magyarázható. Továbbá az a következtetés is levonható, hogy az atipikus komponens relatív erősségének növekedése a nap során a hullámhosszfüggően megadott *AAE* értékekből meghatározható, azaz a több hullámhosszon végzett fotoakusztikus mérés alkalmas egy ilyen spektrálisan jellegzetes komponenst tartalmazó keverék összetétel-változásának valós idejű detektálására.

4.3.5. Eredmények tézispontszerű megfogalmazása

4. Laboratóriumi körülmények között elvégeztem vörösiszap- és hematitminták aeroszol fázisú karakterizálását. Meghatároztam e két aeroszolfajta elemösszetételét, részecske méreteloszlását és hullámhosszfüggő optikai abszorpcióját a négy-hullámhosszú fotoakusztikus rendszer mérési hullámhosszain. A mért optikai abszorpciós adatok összevetéséből arra a következtetésre jutottam, hogy a vörösiszap abszorpciós spektrumában 1064, 532 és 355 nm hullámhosszakon, az egyébként a tömegkoncentrációban is jelentős hematit dominál. Ugyanakkor 266 nm hullámhosszon a vörösiszap, a hematittól eltérően kiemelkedően magas optikai abszorpciós együtthatóval rendelkezik. Ez az erős UV abszorpció minden valószínűség szerint a vörösiszap egy vagy több, a hematiton kívüli összetevőjének erős UV abszorpciójának következménye. A mérésekből levont következtetéseket Mie-elméletre alapozott modellszámításokkal támasztottam alá.

5. A vörösiszap katasztrófa sújtotta területen végzett terepi mérés során vizsgáltam a főbb antropogén eredetű aeroszol alkotókat, köztük az atipikusnak tekinthető vörösiszapport. A normál légszennyezettségi körülmények között is kimutatható korrelációk mellett egy eddig nem ismert, erős kapcsolatot találtam az 500 nm feletti átmérővel rendelkező részecskék mennyisége és a 266 nm-en mért optikai abszorpció között, mely a vörösiszapport jelenlétére utal. Ez az összefüggés további alapjául szolgálhat egy *in-situ* forrásazonosító eljárás kidolgozásának a vörösiszap-szennyezettség vonatkozásában.

5. Összefoglalás

Bevezetés

A légköri aeroszol kibocsátó forrásainak azonosítása a környezetkutatás egyik meghatározó témaköre napjainkban. A probléma fontosságát számos európai és nemzetközi egyezmény és határozat bizonyítja. A hatodik környezetvédelmi cselekvési program keretén belül elindított Tiszta levegőt Európának program (*Clean Air For Europe – CAFE Programme*) a legnagyobb egészségügyi veszélyt jelentő légszennyezőként kezeli a légköri aeroszolt. A program lehetőséget ad a bizonyítottan országhatáron kívüli források hozzájárulásának levonását az országos szennyezési értékből, egyúttal felszólítja a tagállamokat a kibocsátás forrásonkénti csökkentésére. Ezen feladatoknak megfelelően az aeroszolkutatásban is fokozatosan áttevődik a hangsúly a mennyiségi analízisről a minőségre.

A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportja 2003 óta folytat aeroszolkok minőségi analízisére vonatkozó kísérleteket. Ezen munkába csatlakoztam be 2006-ban diplomamunkásként. Korábbi eredményeink igazolták, hogy az általunk kifejlesztett négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő alkalmas a légköri aeroszol optikai abszorpciójának mérésére akár terepi körülmények között is (Ajtai et al., 2011). Laboratóriumi kísérleteinkkel azt is bizonyítottuk, hogy a műszer, köszönhetően kiemelkedően széles mérési hullámhossztartományának, képes a különböző kémiai összetételű szén-aeroszolkok megkülönböztetésére (Ajtai et al., 2010 b).

A dolgozatomban bemutatott laboratóriumi és terepi mérések célja egy optikai elvű, valós idejű aeroszol forrásazonosító eljárás alapjainak kidolgozása volt. Munkám során azt vizsgáltam, hogy hogyan változik az aeroszol optikai abszorpciójának hullámhosszfüggése, ha változik méreteloszlása, illetve kémiai összetétele, valamint azt, hogy ebből a változásból lehet-e következtetni a kibocsátó források egymáshoz viszonyított intenzitására. Vizsgálataimhoz egy saját fejlesztésű négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérőt, valamint két kereskedelmi forgalomban kapható részecske méreteloszlásmérő műszert alkalmaztam (SMPS+OPC).

Új tudományos eredmények

1. Lézeres ablációval keltett hasonló alakú, ám eltérő méreteloszlású pepszin részecskék fajlagos abszorpciós együtthatóját határoztam meg a négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő-műszeren alapuló mérésekkel. A különböző méretű részecskék fajlagos abszorpciós együtthatói, valamint azok hullámhosszfüggése is szignifikáns eltérést mutat a vizsgált mérettartományon, amely eltérések oka magyarázatom szerint az optikai abszorpció részecskeméret függése (Hopp et al., 2012).
2. A fotoakusztikus mérések eredményeire alapozva meghatároztam a pepszin céltárgy lézeres ablációja során létrehozott részecskefelhő optikai abszorpciójából adódó árnyékoló hatását két szélsőséges esetet feltételezve. Számításaim szerint az első esetben, amikor a részecskekeltő lézerimpulzus időtartama alatti árnyékoló hatást vizsgáltam, azaz amikor még egy koncentrált felhő formájában helyezkednek el a részecskék közvetlenül a céltárgy felszíne felett, a céltárgyat elérő lézernyaláb (azaz a lézerimpulzus időben később érkező részének) intenzitáscsökkenése akár a 10 % értéket is elérheti. A másik esetben azonban, amikor a részecskefelhő már homogén módon tölti ki az ablációs kamra térfogatát, az árnyékoló hatás elhanyagolható. Az abláció által keltett aeroszol részecskék tömegkoncentrációja, amely mellett a kialakuló részecskefelhő árnyékoló hatását már figyelembe kell venni (azaz a bemenő teljesítménysűrűség 1 %-kal csökken) 5,91 illetve 7,52 g/m³-nek adódott 440 mJ/cm² illetve 660 mJ/cm² ablációs energiasűrűség mellett (Hopp et al., 2012).
3. A városi aeroszol főbb antropogén forrásokból származó összetevőinek optikai abszorpciós méréseken alapuló azonosíthatóságát vizsgáltam téli, terepi mérés során. Több esetben is legalább közepes korrelációt (azaz statisztikailag jelentős kapcsolatot) találtam a különböző hullámhossztartományokra meghatározott abszorpciós Ångström-exponensekből, a részecske méreteloszlás karakterisztikus módusainak számkoncentrációjából, a részecskék elemösszetételéből valamint a légszennyező gázok koncentrációjából képzett forrás specifikus arányok között. A magas korrelációs együtthatók bizonyítják, hogy a vizsgált komponensek azonos forráshoz köthetőek, és

így alapjául szolgálhatnak egy *in-situ* forrásazonosító eljárás kidolgozásának (Ajtai et al., 2012).

4. Laboratóriumi körülmények között elvégeztem vörösiszap- és hematitminták aeroszol fázisú karakterizálását. Meghatároztam e két aeroszolfajta elemösszetételét, részecske méreteloszlását és hullámhosszfüggő optikai abszorpcióját a négy-hullámhosszú fotoakusztikus rendszer mérési hullámhosszain. A mért optikai abszorpciós adatok összevetéséből arra a következtetésre jutottam, hogy a vörösiszap abszorpciós spektrumában 1064, 532 és 355 nm hullámhosszakon, az egyébként a tömegkoncentrációban is jelentős hematit dominál. Ugyanakkor 266 nm hullámhosszon a vörösiszap, a hematittól eltérően kiemelkedően magas optikai abszorpciós együtthatóval rendelkezik. Ez az erős UV abszorpció minden valószínűség szerint a vörösiszap egy vagy több, a hematiton kívüli összetevőjének erős UV abszorpciójának következménye. A mérésekből levont következtetéseket Mie-elméletre alapozott modellszámításokkal támasztottam alá (Czövek et al., 2012; Filep et al., 2012).
5. A vörösiszap katasztrófa sújtotta területen végzett terepi mérés során vizsgáltam a főbb antropogén eredetű aeroszol alkotókat, köztük az atipikusnak tekinthető vörösiszapport. A normál légszennyezettségi körülmények között is kimutatható korrelációk mellett egy eddig nem ismert, erős kapcsolatot találtam az 500 nm feletti átmérővel rendelkező részecskék mennyisége és a 266 nm-en mért optikai abszorpció között, mely a vörösiszappor jelenlétére utal. Ez az összefüggés további alapjául szolgálhat egy *in-situ* forrásazonosító eljárás kidolgozásának a vörösiszap-szennyezettség vonatkozásában (Filep et al., 2012).

6. Summary

Introduction

Identification of the emission sources of atmospheric aerosol is one of the most dominant topics of environmental science. Numerous international conventions and decisions demonstrate the importance of the problem. The Clean Air for Europe (CAFÉ) Program, which exists within the 6th Environment Action Programme, handles atmospheric aerosols as air pollutants posing the highest health risk. The Program gives opportunity for a Member State to reduce its national pollution amount by the contribution of pollutions which sources are proven to originate from outside of the country's border.. At the same time, the Program calls on the Member States to reduce their emission in pursuance of their sources. According to these tasks, also in the aerosol science the emphasis continuously shifts from the qualitative analysis to the quantitative.

The Photoacoustic Research Group of the University of Szeged has performed experiments related to the quantitative analysis of aerosols since 2003. I have joined to this work in 2006 during my graduate work. Our former results supported, that the in-house developed four-wavelength photoacoustic spectrometer is able to measure the optical absorption of aerosol even under field conditions (Ajtai et al., 2011). We have proved by our laboratory experiments that the instrument, thanks to its extremely wide measuring wavelength coverage, is able to distinguish between carbonaceous aerosols with different chemical compositions (Ajtai et al., 2010 b).

The goal of laboratory and field measurements presented in my thesis is the elaboration of the fundamentals of an optically based, real-time aerosol source apportioning method. In the course of my work, I have studied how the wavelength dependence of aerosol optical absorption is changing with varying particle size distribution or chemical composition. I have also studied the possibility of concluding the strength of the emission sources relative to each other from these changes. I have used during my experiments a homemade four-wavelength photoacoustic spectrometer and two types of commercially available particle size distribution measuring instruments (SMPS+OPC).

Novel scientific results

1. I have determined the specific optical absorption coefficients of laser ablation generated pepsin particles by using the four-wavelength photoacoustic spectrometer. Shapes of the particles were similar but the size distributions were distinct during the experiments. The particles with different sizes showed significant distinctions under the studied wavelength coverage in optical absorption and in its wavelength dependence, too. The reason of these differences according to my explanation is the particle size dependence on the optical absorption (Hopp et al., 2012).
2. I have determined the shadowing effect originating from the optical absorption of the laser ablation generated particle cloud, based on my photoacoustic measurements. In the first case, I have studied the shadowing effect during the duration of the ablating laser pulse. In this case particles composed a concentrated aerosol cloud directly above the surface of the target, and the reduction of the laser pulse intensity reaching the surface of the target (i.e. the part of the laser pulse arriving later in time) could reach even 10 % according to my calculations. In the second studied case, when the particles already uniformly filled the ablation chamber, the shadowing effect was negligible. I have found that the shadowing effect of an ablation generated aerosol cloud is required to take into consideration (i.e. the incoming power density is reduced by 1 %) if the mass concentration of the aerosol cloud is 5,91 and 7,52 g/m³ by 440 mJ/cm² and 660 mJ/cm² ablating power density, respectively (Hopp et al., 2012).
3. I have studied the opportunity of source apportionment of the main anthropogenic aerosol components of urban aerosol based on optical absorption measurements during wintry, field conditions. I have found intermediate correlations (i.e. statistically strong connection) between the absorption Ångström exponents calculated from different wavelength pairs and the source specific ratio derived from number concentration of characteristic modes of number size distribution, the elemental composition of the particles and the mixing ratio of air pollutant gases. The high correlation efficiencies proved that the sources of the studied components were the same, and therefore the

applied procedure could serve as the basic of elaboration of an *in-situ* source apportionment method (Ajtai et al., 2012).

4. I have performed the laboratory characterization of red mud and hematite samples in their dispersed state. I have determined the elemental composition, particle size distribution, and wavelength dependent optical absorption at the measurement wavelengths of the four-wavelength photoacoustic spectrometer of the two types of aerosols. I have concluded based on the comparison of the measured optical absorption data, that in the absorption spectrum of the red mud at 1064, 532 and 355 nm, the hematite content dominated, which also dominated in mass concentration. Nevertheless, at 266 nm red mud had extremely high absorption coefficient, differing from hematite. This strong UV absorption is very likely caused by other components of red mud besides hematite. I have proved the conclusions drawn from the measurements with model calculations based on Mie-theory (Czövek et al., 2012, Filep et al., 2012)
5. I have studied the main anthropogenic aerosol components among the atypical red mud dust during my field measurement carried out at the red mud disaster area. I have found beside the correlations experienced under normal air pollutant conditions, one up to this point not known, strong connection between the amount of particles having larger diameter than 500 nm and the aerosol optical absorption measured at 266 nm. This found connection reveals the presence of red mud dust. This relationship could serve as further principle of an *in-situ* source apportionment method bearing on ambient red mud dust content (Filep et al., 2012).

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom:

- témavezetőimnek, dr. Bozóki Zoltánnak és dr. Ajtai Tibornak,
- a Szegedi Tudományegyetem és az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék vezetőinek, Dr. Szabó Gábor rektor úrnak, Dr. Rácz Béla professzor úrnak, és Dr. Osvay Károly mb. tanszékvezető úrnak, amiért gondoskodtak a kutatásaimhoz szükséges erőforrásokról elsősorban JEDLIK AEROS_EU, OTKA (CNK 78549, K 101905) TÁMOP (4.2.2/B-10/1-2010-0012, 4.2.2./A-11/1/konv-2012-0060, 4.2.2./A-11/1/konv-2012-0047), és GOP 1.1.1.-11-2012-0114 pályázatok révén,
- a Fotoakusztikus Kutatócsoport tagjainak szakmai tanácsaikért és segítségükért,
- Utry Noéminek a folyamatos közös munkáért,
- Szabó Annának dolgozatom türelmes és figyelmes átolvasásáért, és az angol nyelvű összefoglaló elkészítésében nyújtott segítségéért,
- az Ablációs Kutatócsoportnak a közös munkáért,
- dr. Tóth Zsoltnak a SEM képek elkészítéséért,
- az elektromos és mechanikai műhely szakembereinek,
- dr. Kertész Zsófiának és Török Zsófiának a debreceni ATOMKI-ból a PIXE mérésekért,
- dr. Czitrovsky Aladárnak és kutatócsoportjának, valamint dr. Gelencsér Andrásnak és kutatócsoportjának a közös projektek során nyújtott segítségükért, és hasznos tanácsaikért,
- az EUSAAR projektben résztvevő külföldi kutatóknak (elsősorban Alfred Wiedensohlernek és Ernest Weingartnernek) a közös mérések során nyújtott segítségükért, hasznos tanácsaikért,
- publikációimban szerzőtársaimnak,
- a Hilase Kft. munkatársainak elsősorban a terepi méréseimhez nyújtott segítségükért,
- a Videoton Holding Zrt. mérnökeinek,
- minden állami szervnek, amely speciális engedélyével vagy adatszolgáltatásával segítette terepi méréseimet (OKF, ATV-KTVF, KDT-KTVF),
- családomnak és barátaimnak támogatásukért, biztatásukért.

8. Hivatkozások

1. 4/2011. (I. 14.) VM rendelet a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről.
http://jogszabalykereso.mhk.hu/cgi_bin/njt_doc.cgi?docid=135115.606454
2. Ajtai, T., Filep, Á., Schnaiter, M., Linke, C., Vragel, M., Bozóki, Z., Szabó, G., Leisner, T. (2010a) A novel multi-wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UV – vis – NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols. *J. Aerosol Sci.* 44, 11, 1020-1029.
3. Ajtai, T. Filep, Á., Kecskeméti, G., Hopp, B., Bozóki, Z., Szabó, G. (2010b). Wavelength dependent mass-specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements. *Appl. Phys. A*, 103:1165–1172.
4. Ajtai, T., Filep, Á., Utry, N., Schnaiter, M., Linke, C., M., Bozóki, Z., Szabó, G., Leisner, T. (2011). Inter-comparison of optical absorption coefficients of atmospheric aerosols determined by a multi-wavelength photoacoustic spectrometer and an Aethalometer under sub-urban wintry conditions. *J. Aerosol Sci.* 42, 12, 859-866.
5. Ajtai, T. Filep, Á. Utry, N., Pintér, M., Bozóki, Z., Szabó, G. (2012) Absorption Ångström exponent, and its correlation with other aerosol variables such as number size distribution, gas phase- and trace elements of the atmosphere. A field study. EAC 2012 Granada
6. Anderson, H. R. (1999). Health effects of air pollution episodes. In: Holgate, S. T., Samet, J. M., Koren, H. S., Maynard, R. L. (Eds.), *Air pollution and health*, 461-482. CA: Academic Press, San Diego.
7. Andreae, M. O., Gelencsér, A. (2006). Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3131–3148.
8. Ångström, A. (1929). On the atmospheric transmission of sun radiation and on dust in the air. *Geografiska Annaler*, 11, 156-166.
9. Ångström, A. (1930). On the atmospheric transmission of sun radiation. II. *Geografiska Annaler*, 12, 130-159.
10. Anisimov, S. I., Luk'yanchuk, B. S., Luches, A. (1996). An analytical model for three-dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime. *Appl. Surf. Sci.* 96-98, 24-32.

11. Bárdossy, G. (1982). Karst Bauxites. Bauxite Deposits on Carbonate Rocks; Elsevier: Amsterdam, p 441.
12. Bari, A., Md., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht (2010). Temporal variation and impact of wood smoke pollution on a residential area in southern Germany, Atmos. Environ., 44, 3823-3832.
13. Becker Pál (2011). Jelentés a légszennyezés ellen és a klímapolitika terén tett intézkedések hatásának ellenőrzéséről. Állami számvevőszék, V-2009-118/2010-2011.
14. Bell, A. G. (1880). On the production and reproduction of sound by light: the photophone. Am. Ass. For the Advancement of Sci., Proc., 29, 115-136.
15. Bergstrom, R. W., Russell, P. B., Hignett, P. (2002). On the wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: predictions and results from the TARFOX experiment and implications for the aerosol single scattering albedo. J. Atmos. Sci., 59, 567–577.
16. Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (2007) Extinction, in Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
17. Bond, T. C., Anderson, T. L., Campbell, D. (1999). Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. Aerosol Sci. Tech., 30, 582-600.
18. Bond, T. C., Covert, D., S., Kramlich, J., C., Larson, T., V., Charlson, R., J. (2002). Primary particle emissions from residential coal burning: Optical properties and size distributions, J. Geophys. Res. 107 (D21), 8347.
19. Bond, T. C., Bergstrom, R. W. (2006). Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review. Aeros. Sci. Tech., 40:27–67.
20. Bozó László (2006). Receptmodelllezési eljárások: történeti áttekintés “Levegőkörnyezet”-ben. Bozó L., Mészáros E., Molnár Á. (szerzők). Akadémiai Kiadó, Magyarország.
21. Bozóki, Z., Pogány, A., Szabó, G. (2011). Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials and future challenges. Appl. Spectrosc. Rev. 46, 1-37.
22. Braun-Fahrländer, C., Riedler, J., Herz, U., Eder, W., Waser, M., Grize, L., Maisch, S., Carr, D., Gerlach, F., Bufer, A., Lauener, R. P., Schierl, R., Renz, H., Nowak, D., von Mutius, E. (2002). Environmental exposure to endotoxin and its relation to asthma in school-age children. N. Engl. J. Med. 347 (12), 869-77.
23. Brunekreef, B. & Sunyer, J. (2003). Asthma, rhinitis and air pollution: is traffic to blame? Eur. Respir. J. 21, 913–915.

24. Cappa, D. D., Bates, T., S., Quinn, P. K., Lack, D. A. (2009). Source characterization from ambient measurements of aerosol optical properties, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L14813.
25. Carslaw, K. (2008). International Summer School on Atmospheric and Oceanic Sciences 2008, L'Acquila.
26. Chamberlain, A. C., Clough, W. S., Heard, M. J., Newton, D., Stott, A. N. B., Wells, A. C. (1975). Uptake of lead by inhalation of motor exhaust. *Proc. R. Soc. Lond. B.* 192, 77-110.
27. Czövek, D., Novák, Z., Somlai, Cs., Asztalos, T., Tiszlavicz, L., Bozóki, Z., Ajtai, T., Utry, N., Filep, Á., Bari, F., Peták, F. (2011). Respiratory consequences of red sludge dust inhalation in rats. *Toxic. Let.* 209, 2, 113-120.
28. Deirmendijan D. (1969). Electromagnetic scattering on spherical polydispersions. Elsevier, Amsterdam
29. Diaz-Sanchez, D. (1997). The role of diesel exhaust particles and their associated polyaromatic hydrocarbons in the induction of allergic airway disease. *Allergy*, 52, 38: 52-58.
30. Donaldson, K., Stone, V., Seaton, A. and MacNee, W. (2001). Ambient particle inhalation and the cardiovascular system: potential mechanism. *Environ. Health Persp.*, 109, 4.
31. Eldering, A., & Cass, G. R. (1996). Source-oriented model for air pollutant effects on visibility. *J. Geophys. Res.*, 101, (D14). doi: 10.1029/95JD02928.
32. Escudero, M., Querol, X., Pey, J., Alastuey, A., Pérez, N., Ferreira, F. et al., (2007). A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmos. Environ.*, 41, 5516–5524.
33. Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, Matinon, L. (2009). Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France, *Atmos. Environ.*, 43, 3640-3644.
34. Filep, Á., Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Nyila, T., Máté, Zs., Takács, Sz., Gelencsér, A., Hoffer, A., Schnaiter, M., Bozóki, Z., Gábor, Sz. (2012). Absorption spectrum of ambient aerosol and its correlation with size distribution in specific atmospheric condition after the red mud accident. *Aerosol Air Qual. Res.* Accepted
35. Gelencsér, A., Kovács, N., Turóczy, B., Rostási, Á., Hoffer, A., Imre, K., Nyíró-Kósa, I., Csákberényi-Malasics, D., Tóth, Á., Czitrovsky, A., Nagy, A., Nagy, Sz., Ács, A., Kovács, A., Ferincz, Á., Hartyáni, Zs., Pósfai, M. (2011). The red mud accident in

- Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (4), 1608-1615.
36. György, E., Sima, F., Mihailescu, I. N., Smausz, T., Hopp, B., Predoi, D., Sima, L. E., Petrescu, S. M. (2010). Biomolecular urease thin films grown by laser techniques for blood diagnostic applications. *Mater. Sci. Eng. C* 30, 537.
 37. Hand, J. L., Malm, W. C., Laskin, A., Day, D., Lee, T., Wang, C., Carrico, C., Carrillo, J., Cowin, J. P., Collett Jr., J., Iedema, M. J., (2005). Optical, physical, and chemical properties of tar balls observed during the Yosemite Aerosol Characterization Study, *J. Geophys. Res.*, 110, D21210.
 38. Hansen, A. D. A., Rosen, H., Novakov, T. (1984). The Aethalometer- an instrument for the real-time measurement of optical absorption by particles. *Sci. Total Environ.*, 36, 191-196.
 39. Hedberg, E., Kristensson, A., Ohlsson, M., Johansson, C., Johansson, P., Swietlicki, E., Vesely, V., Wideqvist, U., and Westerholme, R., 2002. Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. *Atmos. Environ.*, 36, 4823-4837.
 40. Henry, R. C., Chang, Y. S., & Spiegelman, C. H. (2002). Locating nearby sources of air pollution by nonparametric regression of atmospheric concentrations on wind direction. *Atmos. Environ.*, 36, 2237–2244.
 41. Hernandez-Perez, M. A., Garapon, C., Champeaux, C. (2003). *Appl. Surf. Sci.* 208, 658.
 42. Hinds, W. C. (1982). *Aerosol technology: properties, behaviour and measurement of airborne particles*. John Willey & Sons.
 43. Hirsch, C. (1990), *Numerical Computation of Internal and External Flows*, vol 2, Wiley.
 44. Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G., Artaxo, P., and Andreae, M. O.(2006). Optical properties of humiclike substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3563–3570.
 45. apportionment results. *J. Expo. Anal. Env. Epid.*, 16, 275–286.
 46. Hopp, B., Kecskeméti, G., Ajtai, T., Filep, Á., Utry, N., Kohut, A., Bozóki, Z., Szabó, G. (2012). Characterization of excimer laser ablation generated pepsin particles using multi-wavelength photoacoustic instrument. *Appl. Phys. A*, 107, 2, 429-435.

47. Hopp, B., Smausz, T., Kecskeméti, G., Klini, A. and Bor, Zs. (2007). Femtosecond pulsed laser deposition of biological and biocompatible thin layers. *Appl. Surf. Sci.* 253, 7806-7809.
48. <http://img8.hvg.hu/image.aspx?id=a375a122-571f-45a8-8f62-a94241c97ef9&view=d687bb3a-509a-49ca-b43e-cbc038e76e5b>
49. <https://www.llnl.gov/str/April03/gifs/Chuang3.jpg>
50. Ilacqua, V., Hänninen, O., Saarela, K., Katsouyanni, K., Künzli, N., & Jantunen, M. (2007). Source apportionment of population representative samples of PM_{2.5} in three European cities using structural equation modelling. *Science Tot. Environ.*, 384, 77–92.
51. Johansson, L. S., Leckner, B., Gustavsson, L., Cooper, D., Tullin, C. and Potter, A., 2004. Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. *Atmos. Environ.*, 38, 4183-4195.
52. John, W. (2011) Size Distribution Characteristics of Aerosols, in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* (3rd Ed.). Kulkarni, P., Baron, P. A. and Willeke, K. (Ed.s). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9781118001684.ch4
53. Kecskeméti, G., Kresz, N., Smausz, T., Hopp, B., Nógrádi, A. (2005). Pulsed laser deposition of pepsin thin films. *Appl. Surf. Sci.* 247, 83–88.
54. Kerker, M. (1969). *The scattering of light and other electromagnetic radiation.* Academic Press, New York.
55. Kertész, Zs., Szoboszlai, Z., Angyal, A., Dobos, E. and Borbély-Kiss, I., 2010. Identification and characterization of fine and coarse particulate matter sources in a middle-European urban environment. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 268, 1924-1928.
56. Kil, D., Suh, Y., Jang, H., Lee, J., Song, C. and Kim, W. (2005). Nanosize Particles of ZrVFe Alloy by Pulsed Laser Ablation in Ethanol. *Mater. T. JIM*, 46, 11 2509-2513.
57. Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Kreisberg, N. M., Stolzenburg, M. R. and Hering, S.V., 1999. On-road measurement of fine particle and nitrogen oxide emissions from light- and heavy-duty motor vehicles. *Atmos. Environ.*, 33, 2955-2968.
58. Kirchstetter, T. W., Novakok, T. and Hobbs, P. V., 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J. Geoph. Res.*, 109, D21208, 12.
59. Központi Statisztikai Hivatal Szegedi Igazgatósága, 2007. Szeged népességének demográfiai és lakáshelyzete. ISBN 978-963-235-145-2.

60. Lafon, S., Sokolik, I. N., Caqueneau, S., Gaudichet, A. (2006). Characterization of iron oxides in mineral dust: implications for light absorption. *Journal of Geophysical Research*, 111.
61. Lenschow, P., Abraham, H. J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J. D., & Reichenbacher, W. (2001). Some ideas about the sources of PM₁₀. *Atmos. Environ.*, 35(Suppl. 1), 123–133.
62. Li, X. Y., Gilmour, P. S., Donaldson, K., MacNee, W. (1996). Free radical activity and pro-inflammatory effects of particulate air pollution (PM₁₀) in vivo and in vitro. *Thorax*, 51, 1216-1222.
63. Lohmann, U. & Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 715-737.
64. Meister, K., Johansson, C., Forsberg, B. (2012). Estimated short-term effects of coarse particles on daily mortality in Stockholm, Sweden. *Environ. Health Persp.*, 120, 3.
65. Mogili, P. K., Yang, K. H., Young, M. A., Kleiber, P. D., Grassian, V. H. (2007). Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: broadband IR-UV extinction spectra, *J. Geophys. Res.*, 112, D21204.
66. Molnár Ágnes (2006). *Levegőkörnyezet és ember: történeti áttekintés "Levegőkörnyezet"-ben.* Bozó L., Mészáros E., Molnár Á. (szerzők). Akadémiai Kiadó, Magyarország.
67. Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., Arnott, W. P. (2009). Aerosol light absorption and its measurement: A review. *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 110, 844–878.
68. Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., Ehlers, K. M., Arnott, W. P. (2011). Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: basic concepts, bulk matter, and spherical particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1217-1225.
69. Nahen, K., Vogel, A. (2002). Plume dynamics and shielding by the ablation plume during Er:YAG laser ablation. *Journal of Biomedical Optics* 7(2), 165–178.
70. Nenmar, A., Hoet, P. H. M., Vanquickenborne, B., Dinsdale, D., Thomeer, M., Hoylaerts, M. F., Vanbilloen, H., Mortelmans, L., Nemery, B. (2002). Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation*, 105, 411-414.
71. Paramguru, R. K., Rath, P. C. and Misra, V. N. (2005). Trends in red mud utilization – A review, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 26: 1-29.

72. Park, K., Chow, J., C., Watson, J., G., Trimble, D., L., Doralswamy, P. (2006). Comparison of continuous and filter-based carbon measurements at the Fresno Supersite, Air and Waste Manage. Assoc., 56, 474-491.
73. Pathak, K., Povitsky, A. (2007). Modeling of plume dynamics with shielding in laser ablation of carbon. Appl. Surf. Sci. 253, 6359–6365.
74. Peters, A., Dockery, D. W., Muller, J. E., Mittleman, M. A. (2001). Increased particulate air pollution and the triggering of myocardial infarction. Circulation, 103: 2810-2815.
75. Petzold, A., Schloesser, H., Sheridan, P. J., Arnott, W. P., Ogren, J. A., Virkkula, A. (2005). Evaluation of multiangle absorption photometry for measuring aerosol light absorption. Aerosol Sci. Tech. 39, 40-51.
76. Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. Angew. Chem. Int. Ed., 44, 7520 – 7540.
77. Prospero, J. M. (1999). Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the south-eastern United States, Proceedings of the National Academy of Sciences USA 96 (7), 3396-3403.
78. Pruppacher, H. R., Klett, J. D. (1980). Microphysics of Clouds and Precipitation. Reidel, Boston, MA.
79. Query, M. R. (1985). Optical constants, U.S. Army CRDEC, Contractor Report, Aberdeen Proving Ground, Md.
80. Redmond, H. E., Dial, K. D, Thompson, J. E. (2010). Light scattering and absorption by wind blown dust: theory, measurement, and recent data. Aeolian Research, 2, 5-26.
81. Roesler, D., M., Faxvog, F., R. (1980). Photoacoustic determination of optical absorption to extinction ratio in aerosols, Appl. Opt., 19, 4.
82. Ruyters, S., Mertens, J., Vassilieva, E., Dehandschutter, B., Poffijn, A. and Smolders, E. (2011). The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil, Environ. Sci. Technol., 2011, 45 (4), pp 1616–1622.
83. Salma, I., Borsós, T., Weidinger, T., Aalto, P., Hussein, T., Dal Maso, M., Kulmala, M. (2011). Production, growth and properties of ultrafine atmospheric aerosol particles in an urban environment, Atmos. Chem. Phys., 11, 1339-1353.
84. Sandradewi, J., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., Baltensperger, U. (2008). A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. Atmos. Environ. 42, 101-112.

85. Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (2006). Atmospheric chemistry and physics – from air pollution to climate change (2nd edition). John Wiley & Sons.
86. Shu, C. W. (1997). Essentially non-oscillatory and weighted essentially non-oscillatory schemes for hyperbolic conservation laws. NASA/CR-97-206253.
87. Sokolik, I. N. and Toon, O., B. (1999). Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths, *J. Geophys. Res.*, 104, 9423-9444.
88. Studnicka, M., Hackl, E., Pischinger, J., Fangmeyer, C., Haschke, N., Kühr, J., Urbanek, R., Neumann, M. Frischer, T. (1997). Traffic-related NO₂ and the prevalence of asthma and respiratory symptoms in seven year olds. *Eur. Respir. J.*, 10: 2275–2278.
89. Tóth Á. (2010). Diplomadolgozat, Pannon Egyetem. A PM₁₀ aeroszol főbb forrásainak azonosítása Budapesten magas téli légszennyezettségi helyzetekben.
90. Tsuboi, Y., Kimoto, N., Kabeshita, M. (2001). *J. Photochem. Photobiol.* 45, 209.
91. Tsuji, T., Iryo, K., Watanabe, N., Tsuji, M. (2002). Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. *Appl. Surf. Sci.* 202, 80–85.
92. Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prevot, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vesshi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hittenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39, 827-849.
93. Virtanen, A., Rönkkö, T., Kannosto, J., Ristimäki, J., Mäkelä, J.M., Keskinen, J., Pakkanen, T., Hillamo, R., Pirjola, L. and Hameri, K., 2006. Winter and summer time size distributions and densities of traffic-related aerosol particles at a busy highway in Helsinki, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2411-2421.
94. Visser, H., Buring, E., & Breugel, P. B. v. (2001). Composition and origin of airborne particulate matter in the Netherlands. National Institute for Public Health and the Environment, RIVM.
95. Voigt, S., Orphal, J. Burrows, J. P. (2002). The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO₂ in the 250–800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy. *J. Photoch. Photobio, A*, 149, 1–7.

96. Wagner, R., Ajtai, T., Kandler, K., Lieke, K., Linke, C., Müller, T., Schnaiter, M. and Vragel, M. (2012). Complex refractive indices of Saharan dust samples at visible and near UV wavelengths: a laboratory study, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2491–2512.
97. Wahlin, P. (2003). COPREM – A multivariate receptor model with a physical approach. *Atmos. Environ.* 37, 4861-4867.
98. Wang, J., Hoffmann, A. A., Park, R. J., Jacob, D. L., Martin, S. T. (2008). Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: effect of the hysteresis of particle phase transitions. *J. Geoph. Res.*, 113, D11206.
99. Watson, J. G., Zhu, T., Chow, J. C., Engelbrecht, J., Fujita, E. M., & Wilson, W. E. (2002). Receptor modeling application framework for particle source attribution. *Chemosphere*, 49, 1093–1136.
100. Wehner, B. and Wiedensohler, A., 2003. Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 867-879.
101. Whitby, K. T. (1977). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.*, 12, 135-159.
102. Wiedensohler, A. (2010). NA6 6th Aerosol Training Course, Measurements of Atmospheric Aerosols: Aerosol Physics, Sampling and Measurement Techniques.
103. Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjaraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Gruning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Löschau, G., Bastian, S. (2012) Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 657–685.
104. Zelenyuk, A., Imre, D. (2007). On the effect of particle alignment in the DMA, *Aerosol Sci. Technol.*, 41, 112.

A tézispontokhoz kapcsolódó referált folyóiratcikkek:

T1-T2: Hopp, B., Kecskeméti, G., Ajtai, T., Filep, Á., Utry, N., Kohut, A., Bozóki, Z., Szabó, G. (2012). Characterization of excimer laser ablation generated pepsin particles using multi-wavelength photoacoustic instrument.

Appl. Phys. A, 107, 2, 429-435.

IF: 1,63 (2011)

T4: Czövek, D., Novák, Z., Somlai, Cs., Asztalos, T., Tiszlavicz, L., Bozóki, Z., Ajtai, T., Utry, N., Filep, Á., Bari, F., Peták, F. (2011). Respiratory consequences of red sludge dust inhalation in rats.

Toxic. Let. 209, 2, 113-120.

IF: 3,23 (2011)

T4-T5: Filep, Á., Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Nyila, T., Máté, Zs., Takács, Sz., Gelencsér, A., Hoffer, A., Schnaiter, M., Bozóki, Z., Gábor, Sz. (2012). Absorption spectrum of ambient aerosol and its correlation with size distribution in specific atmospheric condition after the red mud accident.

Aerosol Air Qual. Res. Accepted

IF: 2,827 (2011)

9. Melléklet

A dolgozatban bemutatott devecséri terepi mérés idején készített fotók
(Czitrovsky Balázs)







